

## 明細書

### 液晶表示装置の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット装置を用いてスペーサ粒子を液晶表示装置用基板の遮光領域(非表示部分)又は遮光領域に相当する領域中に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる液晶表示装置の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。この液晶表示装置は一般に、図1に示されるように、内側に透明電極3、配向膜9、カラーフィルタ4、ブラックマトリックス5等が形成され、外側に偏光板2が配置された2枚の透明基板1がこれらの周囲に配設されたシール剤10を介して対向配置され、できた空隙に液晶7が封入されて構成されている。この液晶表示装置においてスペーサ8は2枚の透明基板1の間隔を規制し適正な液晶層の厚み(セルギャップ)を維持する。

[0003] 従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダムかつ均一に散布するため、図1に示されるように、画素電極上すなわち液晶表示装置の表示部(画素領域)にもスペーサが配置されてしまう。スペーサは一般的に合成樹脂やガラス等から形成されており、画素電極上にスペーサが配置されると消偏作用によりスペーサ部分が光り漏れを起こす。またスペーサ表面での液晶の配向が乱れる事により光抜けが起り、コントラストや色調が低下し表示品質が悪化する。またTFT液晶表示装置においては、基板上にTFT素子が配置されているが、スペーサがこの素子上に配置された場合は基板に圧力がかかった時に素子を破損させてしまうという重大な問題もあった。

[0004] このようなスペーサのランダム散布に伴う問題点を解決するために、スペーサを遮光層(画素領域を画する部分)下に配置することが提案されている。このようにスペーサ

を特定の位置にのみ配置する方法として、例えば、開口部を有するマスクを配置させたい位置と合わせた上でスペーサをマスクを通して散布する方法(特許文献1参照)、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後、透明基板に転写する方法(特許文献2参照)等が開示されている。

しかし、これらの方法は、基板上にマスクや感光体が直接接触するために、基板上の配向膜を損傷して、液晶表示の画質を低下させる原因になるという問題点があった。

- [0005] また、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させたスペーサを散布することで、静電的斥力によって特定の位置に配置させる液晶表示装置の製造方法が開示されている(特許文献3参照)。

しかし、この方法は、配置させるパターンに従った電極を必要とするため、完全に任意の位置に配置することが不可能であった。

- [0006] 一方、インクジェット法によってスペーサを配置する方法が開示されている(特許文献4参照)。この方法は、上述のように基板そのものに接触することがなく、また、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できるので有効な方法である。

しかし、吐出するスペーサ粒子分散液中には、 $1\text{--}10 \mu\text{m}$ 程度のスペーサ粒子が含まれているため、真っ直ぐに吐出するためには、インクジェットヘッドのノズル径を大きくせざるを得ず、その結果、基板上に吐出された液滴の大きさが大きくなってしまって、遮光領域を狙って吐出しても、液滴が遮光領域から画素領域にはみ出し、スペーサが透過領域にまで配置されてしまい、コントラストとの液晶品質を充分に向上させることができないといった問題があった。

- [0007] 特許文献1:特開平4-198919号公報

特許文献2:特開平6-258647号公報

特許文献3:特開平10-339878号公報

特許文献4:特開昭57-58124号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記現状に鑑み、インクジェット装置を用いてスペーサ粒子を液晶表示装置用基板の遮光領域(非表示部分)又は遮光領域に相当する領域中に効率的か

つ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる液晶表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 第一の本発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、前記スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子に帯電処理が施されており、かつ、前記基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部が前記スペーサ粒子と相対的に反対電荷に帯電させられている液晶表示装置の製造方法である。
- [0010] 第二の本発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、前記スペーサ粒子分散液の前記スペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上である液晶表示装置の製造方法である。
- [0011] 第三の本発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する

領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、前記スペーサ粒子分散液の液滴を乾燥して前記スペーサ粒子を前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に留める液晶表示装置の製造方法である。

- [0012] 第四の本発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、少なくとも一方の基板の遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥させて、前記スペーサ粒子を前記遮光領域に相当する領域中に留める液晶表示装置の製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

- [0013] 第一、第二、第三及び第四の本発明の液晶表示装置の製造方法(以下、これらを特に区別しないときは、単に本発明の液晶表示装置の製造方法ともいう)は、いずれも、一定のパターンに従って配列された画素領域と上記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させるものである。

- [0014] 本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を

分散させたスペーサ粒子分散液を、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域の少なくとも一方に吐出する。

- [0015] 上記スペーサ粒子分散液を吐出する基板としては、ガラスや樹脂板等通常液晶表示装置のパネル基板として使用されるものが使用できる。

これらの基板は2枚1組で構成されているが、その内一方は、一定のパターンに従つて配列された画素領域と画素領域を画する遮光領域とからなる。例えば、カラーフィルタ基板では、画素領域がカラーフィルタであり、これら画素領域が、実質的にほとんど光を通さないクロム等の金属やカーボンブラック等が分散された樹脂等の遮光領域(ブラックマトリックス)で画されている。

- [0016] また、上記遮光領域に相当する領域とは、例えば、基板がカラーフィルタ基板であればブラックマトリックスのことを意味し、また、2枚1組の基板の内の他方の基板(TFT液晶パネルであればTFTアレイ基板)を上記遮光領域を有する基板と重ね合わせた際に、その遮光領域に相当する上記他方の基板上の領域(TFTアレイ基板であれば配線部等)のことも意味する。

- [0017] 本発明の液晶表示装置の製造方法に使用されるスペーサ粒子としては特に限定されず、例えば、シリカ粒子等の無機系粒子であってもよいし、有機高分子系の粒子であってもよい。なかでも、有機高分子系の粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、更に、セル内部でのスペーサの移動が比較的少ないという長所を持つために好ましく使用される。

- [0018] 上記有機高分子系の粒子の組成としては特に限定されないが、通常、強度等からビニル基を1個有する単官能单量体とビニル基を2個以上有する多官能单量体とが併用される。また、上記単官能单量体と多官能单量体との比率としては特に限定されず、得られる有機高分子系の粒子に要求される強度や硬度により適宜調整される。

- [0019] 上記単官能单量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル

類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これらの単官能単量体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0020] 上記多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等の2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの多官能単量体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。
- [0021] また、上記単官能又は多官能単量体として親水性基を有する単量体が用いられてもよい。

上記親水性基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホフォニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基が挙げられる。

上記親水性基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1, 4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(ポリ)カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)

アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基を有する单量体; (メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸、及び、それらの $\alpha$ -、又は $\beta$ -アルキル誘導体; フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸; これら不飽和ジカルボン酸のモノ2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル誘導体等のカルボキシル基を有する单量体; t-ブチルアクリルアミドスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホニル基を有する单量体; ビニルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスフォニル基を有する单量体; ジメチルアミノエチルメタクリレートやジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリロイル基を有するアミン類等のアミノ基を有する化合物; (ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート等の水酸基とエーテル基とをともに有する单量体; (ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレートの末端アルキルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のエーテル基を有する单量体; (メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド基を有する单量体等が挙げられる。

[0022] 上記单量体を重合して粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等が挙げられ、いずれの方法が採られてもよい。上記懸濁重合法は、得られる粒子の粒子径分布が比較的広く多分散の粒子が得られるため、スペーサ粒子として利用する場合には、分級操作を行って、所望の粒子径や粒子径分布を有する多品種の粒子を得る際に好適に用いられる。一方、シード重合、分散重合は、分級工程を経ることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の粒子を大量に製造する際に好適に用いられる。

[0023] 上記懸濁重合法とは、单量体及び重合開始剤よりなる单量体組成物を、目的とする粒子径となるよう分散媒中に分散し重合する方法である。

上記懸濁重合に使用する分散媒は、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。上記分散安定剤としては媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性

の界面活性剤も適宜使用することができる。

また、重合条件は、上記重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80°C、重合時間は3～24時間である。

- [0024] 上記シード重合法とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成された単分散の種粒子に、更に重合性単量体を吸収させることにより、狙いの粒子径にまで膨らませる重合方法である。

上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されず、上述の単量体が用いられるが、上記種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と親和性のある単量体であることが好ましく、粒子径分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好ましい。

上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、できるだけ単分散であることが好ましく、Cv値{ $(\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$ }として5%以下であることが好ましい。

- [0025] 上記シード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に吸収させる単量体は、できるだけ種粒子組成と近い組成が好ましく、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、アクリル系であればアクリル系多官能ビニル単量体を吸収させて重合させることが好ましい。

- [0026] また、上記シード重合法においては、必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。

上記分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用することができる。

- [0027] 上記シード重合法においては、種粒子1重量部に対して、単量体を20～100重量部加えることが好ましい。単量体が20重量部未満であると、得られた粒子の破壊強度が不足する場合があり、単量体が100重量部を超えると、シード重合時に粒子の合一等により粒子径分布が広くなりやすい。

- [0028] 上記シード重合に使用する媒体としては特に限定されず、使用する重合性単量体に

よって適宜決定されるべきであるが、一般的に好適な有機溶媒としては、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素を挙げることができ、更にこれらを単独、又は、これらと互いに相溶し合う他の有機溶剤、水等との混合溶媒として用いることができる。具体的には、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類等を挙げることができる。

- [0029] 上記分散重合法とは、单量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。  
また、一般に架橋性单量体を含有する单量体を分散重合により重合すると、微粒子の凝集が起こりやすく、安定的に单分散架橋粒子を得ることが難しいが、重合条件を選定することにより、架橋性单量体を含んだ单量体を重合することが可能となる。
- [0030] 上記架橋性单量体を含有する单量体中における架橋性单量体の含有量としては特に限定されるものではないが、分散重合時の微粒子の凝集や得られる架橋微粒子の強度等を考慮すると、50重量%以上であることが好ましい。架橋性单量体を含有する单量体中における架橋性单量体の含有量が50重量%未満であると、重合時に生成した微粒子の表面が分散媒体中で柔らかくなるため、微粒子同士の衝突によって合着が起こり、得られる架橋微粒子の粒子系分布が好ましくない程度にまで広がったり、凝集体となってしまうことがある。また、たとえ单分散性を保持しても、架橋密度が低くなつて、スペーサ粒子として必要な強度を充分に得られなくなることがある。
- [0031] また、上記分散重合時に用いられる分散媒体としては特に限定されず、用いられる单量体(单官能单量体、多官能单量体、架橋性单量体)の種類や組成に応じて適宜選択されればよく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の炭化水素類、これらと互いに相溶しあう他の有機溶媒等の有機溶

媒や、イオン交換水、純水等の水等が挙げられる。これらの分散媒体は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

- [0032] 上記重合に際しては重合開始剤が用いられる。

上記重合開始剤としては特に限定されないが、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が好適に用いられる。

また、上記重合開始剤の使用量としは特に限定されないが、通常、重合性单量体100重量部に対して、0.1—10重量部であることが好ましい。

- [0033] 本発明の液晶表示装置の製造方法で使用されるスペーサ粒子は、表示素子のギャップ材として用いられるため、一定の強度が必要とされる。

微粒子やスペーサ粒子の圧縮強度を示す指標として、微粒子の直径が10%変位した時の圧縮弾性率(10%K値)で表した場合、液晶表示装置のギャップ材としては、2000—15000MPaが好適である。2000MPaより小さいと、液晶表示装置を組立てる際のプレス圧により、スペーサ粒子が変形して適切なギャップが出にくくなることがあり、15000MPaを超えると、液晶表示装置に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生することがある。

- [0034] なお、上記スペーサ粒子の圧縮弾性率(10%K値)は、下記の方法により求められた値である。

即ち、特表平6-503180号公報に記載されているように、測定装置として、微小圧縮試験器(型式「PCT-200」、島津製作所社製)を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で微粒子やスペーサ粒子を圧縮し、微粒子やスペーサ粒子の直径が10%変位した時の圧縮荷重から求められる。

- [0035] 上記の方法により得られたスペーサ粒子は、表示素子のコントラスト向上のために着色されて用いられてもよい。着色された粒子としては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理された粒子、また、粒子

の表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色された粒子等が挙げられる。

なお、粒子を形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いられてもよい。

- [0036] 本発明の液晶表示装置の製造方法で用いられるスペーサ粒子分散液は、上述したスペーサ粒子が分散媒体中に分散されてなるものである。
- [0037] 上記分散媒体としては、例えば、インクジェット装置のヘッドから吐出される温度で液体であって、スペーサ粒子を分散させることができるものであれば特に限定されず、各種溶媒が用いられる。なかでも、水溶性又は親水性の溶媒が好ましい。なお、一部のインクジェット装置のヘッドは水系分散媒体に適するものとなされているので、これらのヘッドを使用する際は、疎水性の強い分散媒体は、ヘッドを構成する部材が分散媒体に侵されたり、部材を接着する接着剤の一部が分散媒体中に溶出する等の問題が生じる。従って、スペーサ粒子分散液の分散媒体は、水や親水性の分散溶媒であることが好ましい。
- [0038] 上記水としては特に限定されるものではないが、例えば、イオン交換水、純水、地下水、水道水、工業用水等が挙げられる。これらの水は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。
- [0039] 上記親水性の分散溶媒としては特に限定されず、例えば、エタノール、n-プロパンール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体;プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコールの多量体;グリコール類のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類;ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類;モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブ

タンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、ジオール類のエーテル誘導体、ジオール類のアセテート誘導体、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類又はそのエーテル誘導体、アセテート誘導体、ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルスルфон、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトニアルコール、尿素等が挙げられる。

- [0040] 本発明の液晶表示装置の製造方法においては、スペーサ粒子分散液の分散媒体は、沸点が100°C未満の溶媒を含むことが好ましく、更に好ましくは、沸点が70°C以上100°C未満の有機溶媒である。なお、本発明中でいう沸点とは1気圧の条件下での沸点をいう

上記沸点が100°C未満の溶媒としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール等の低級モノアルコール類、アセトン等が好ましく使用される。

上記スペーサ粒子分散液を散布して乾燥させる際に、配向膜に分散媒体が高温で接触すると配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうため乾燥温度をあまり高くできないが、上記のような沸点が100°C未満の溶媒を使用することにより、乾燥温度を低くできるので配向膜を汚染することがない。

- [0041] 沸点が100°C未満の溶媒の分散媒体中の比率は5~80重量%が好ましい。5重量%未満では本発明で適用される比較的低い乾燥温度における分散液としての乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下することがある。80重量%を超えるとインクジェット装置のノズル付近のスペーサ粒子分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損

なつたり、スペーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥しやすく、その結果凝集粒子を発生する可能性が高くなる。

なお、上記沸点が100°C未満の溶媒に混合される溶媒は、沸点が100°C以上の溶媒であるが、水と沸点が150°C以上の溶媒との混合物が好ましく、更に好ましくは水と沸点が150°C以上200°C以下の溶媒との混合物である。

[0042] 上記沸点が150°C以上の溶媒としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。このような溶媒はスペーサ粒子分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥し吐出精度が低下するのを防いだり、スペーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制する。沸点が150°C以上の溶媒の媒体中での比率は0.1～95重量%が好ましく、より好ましくは、0.2～90重量%である。0.1重量%未満では、上記のような分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こりやすくなり、95重量%を超えたる、沸点が200°Cを超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こりやすくなる。

[0043] また、上記沸点が100°C未満の溶媒は、20°Cにおける表面張力が25mN/m以下であることが好ましく、沸点が100°C未満の溶媒に配合される沸点が100°C以上の溶媒の20°Cにおける表面張力は30mN/m以上であることが好ましい。

一般のインクジェット装置は吐出する液体の表面張力が30～50mN/mであると良好な吐出精度を示す。また、基板上に吐出された分散液滴の表面張力は高い方がスペーサ粒子を乾燥過程で移動させるのに適している。

上記沸点100°C未満で表面張力が25mN/m以下の溶媒が混合されていることにより、吐出時はスペーサ粒子分散液の表面張力を比較的低くできるので良好な吐出精度が得られる。沸点が150°C以上で表面張力が30mN/m以上の溶媒が混合されることにより、後退接触角を5度以上とすることが容易になる。即ち、スペーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾後は、沸点100°C未満の表面張力の低い溶媒が先に揮散し、残された分散液の表面張力が高くなり、着弾地点中心に向かってのスペーサ粒子の移動が起こりやすくなるので好ましい。

- [0044] 本発明の液晶表示装置の製造方法において、上記スペーサ粒子分散液は、その表面張力が、[基板の表面エネルギー-5]～50(mN/m)となるように配合されるとが好ましい。例えば、基板の表面エネルギーが30mN/mとすると、25～50mN/mが好ましい。表面張力が[基板の表面エネルギー-5]mN/m未満であると、疎水性の強い(表面張力の低い)配向膜等を使用した基板上でも、基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する接触角(初期接触角)を大きくできず、スペーサ粒子分散液が基板上に濡れ拡がった状態となりスペーサの配置間隔を狭くすることができなくなることがあり、50mN/mを超えると、インクジェットヘッドのノズル内に気泡が残り、吐出できなくなる問題が発生する場合がある。
- [0045] また、スペーサ粒子分散液は、スペーサ粒子分散液と基板面との初期接触角θが、10～110度になるように調整されることが好ましい。スペーサ粒子分散液と基板面との初期接触角が10度未満の場合、基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液の液滴が基板上に濡れ拡がった状態となって、スペーサ粒子の配置間隔を狭くすることができなくなることがあり、110度より大きいと、少しの振動で液滴が基板上を動き回り易く、結果として配置精度が悪化したり、スペーサ粒子と基板との密着性が悪くなったりすることがある。
- [0046] 本発明の液晶表示装置の製造方法において、スペーサ粒子分散液の吐出時の粘度は、高すぎるとインクジェット装置で吐出できず、低すぎると吐出できても吐出量をコントロールすることが困難になる等安定的に吐出できなくなるので、好ましくは、0.5～15mPa·sであり、より好ましくは5～10mPa·sである。なお、スペーサ粒子分散液を吐出する際に、インクジェット装置のヘッド温度をペルチェ素子や冷媒等により冷却したり、ヒータ等で加温したりして、スペーサ粒子分散液の吐出時の液温を-5～50°Cの間に調整してもよい。
- [0047] 上記スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子の固形分濃度は、0.01～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%である。0.01重量%未満であると、吐出された液滴中にスペーサ粒子を含まなくなる確率が高くなり、5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾した分散液滴中に含まれるスペーサ粒子の数が多くなりすぎて乾燥過程でスペーサ粒子の移動が起こりにくくなること

がある。

また、スペーサ粒子分散液は、スペーサ粒子が単粒子状に分散されていることが好ましい。分散液中に凝集物が存在すると吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こしたりする場合がある。

- [0048] また、本発明の液晶表示装置の製造方法においては、本発明の効果を阻害しない範囲で、スペーサ粒子分散液中に接着性を付与するための接着成分、スペーサ粒子の分散を改良したり、表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したりスペーサ粒子の移動性を改良する目的で各種の界面活性剤(乳化剤)や粘度調整剤、又は、pH調整剤、消泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤等の各種添加剤の1種類若しくは2種類以上が添加されていてもよい。
- [0049] 第一の本発明の液晶表示装置の製造方法は、上述したスペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子に帯電処理が施されている。

このようにスペーサ粒子に帯電処理が施されることにより、スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子の分散性や分散安定性が高められ、また、後述する配線材料が設けられている場合、散布時に電気泳動効果で配線材料(段差)近傍にスペーサ粒子が寄り集まりやすくなる。

- [0050] 上記帯電処理とは、スペーサ粒子が、スペーサ粒子分散液中でも何らかの電位を持つように処理することであり、この電位(電荷)は、ゼータ電位測定器等既存の方法によつて測定できる。

上記帯電処理を施す方法としては、例えば、スペーサ粒子中に荷電制御剤を含有させる方法;帶電しやすい单量体を含む单量体からスペーサ粒子を製造する方法;スペーサ粒子に帶電可能な表面処理をする方法等が挙げられる。

- [0051] 上記荷電制御剤を含有せしめる方法としては、スペーサ粒子を重合させる際に荷電制御剤を共存させて重合を行いスペーサ粒子中に含有させる方法;スペーサ粒子を重合する際に、スペーサ粒子を構成するモノマーと共に重合可能な官能基を有する荷電制御剤を、スペーサ粒子を構成するモノマーと共に重合させてスペーサ粒子中に含有させる方法;後述するスペーサ粒子の表面修飾の際に、表面修飾に用いられるモノマーと共に重合可能な官能基を有する荷電制御剤を共重合させて表面修飾層に含

有させる方法;表面修飾層又はスペーサ粒子の表面官能基と反応する官能基を有する荷電粒子を反応させて表面に含有させる方法等が挙げられる。

- [0052] 上記荷電制御剤としては、例えば、特開2002-148865号公報にあるような化合物を使用することができる。具体的には、例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ系染料金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシルカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸、並びに、その金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等が挙げられる。また、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーアクリルースルホン酸共重合体、非金属カルボン酸系化合物、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルfonyl酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及び、これらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物等が挙げられる)、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルズオキサイド、ジオクチルズオキサイド、ジシクロヘキシルズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルズズボレート、ジオクチルズズボレート、ジシクロヘキシルズズボレート等のジオルガノスズボレート類等が挙げられる。これら荷電制御剤は、単独で用いられてもよく、2種類以上が組み合わせて用いられてもよい。
- 上記荷電制御剤を含有するスペーサ粒子の荷電は、上記荷電制御剤の中から適切な荷電制御剤を適宜選択することにより、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。
- [0053] 上記スペーサ粒子を製造する際、帯電しやすい单量体を含む单量体から適宜单量体を選択する方法としては、スペーサ粒子を製造する箇所で述べた单量体として、親水性官能基を有するものを組み合わせて用いる方法が挙げられる。これらの親水性官能基を有する单量体の中から適切な单量体を適宜選択することにより、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。

[0054] 上記スペーサ粒子の表面修飾をする方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ粒子表面に樹脂を析出させて修飾する方法；特開平9-113915号公報に開示されているようにスペーサ粒子表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法；特開平11-223821号公報、特願2002-102848号に開示されているようにスペーサ粒子表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられる。

[0055] 上記スペーサ粒子の表面修飾方法としては、スペーサ粒子表面に化学的に結合した表面層を形成する方法が、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出という問題が少ないので好ましい。なかでも、特開平9-113915号公報に開示されているように、表面に還元性基を有するスペーサ粒子に酸化剤を反応させ、スペーサ粒子表面にラジカルを発生させて表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度を高くでき、充分な厚みの表面層を形成できるために好ましい。この方法において帯電処理するには、グラフト重合を行う際、単量体として親水性官能基を有する単量体が組み合わせて用いられる。

また、このように表面処理を施すことにより、スペーサ粒子の基板に対する接着性が高まったり、使用する単量体を適宜選択すれば、液晶表示装置での液晶の配向が乱されなくなるという効果もある。

[0056] 第一の本発明の液晶表示装置の製造方法では、後述する基板の遮光領域、又は、遮光領域に相当する領域に上述したスペーサ粒子分散液が吐出されるが、上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部が上記スペーサ粒子と相対的に反対電荷に帯電させられている。ここで、「相対的に反対電荷」とは、上記遮光領域等とスペーサ粒子の電荷とが反対であること、又は、基板上のその他の部位が帶びた電荷との関係において上記遮光領域等がスペーサ粒子の電荷に対して相対的に反対電荷であることをいう。

第一の本発明において、上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に、その全部又は一部を上記スペーサ粒子と反対電荷に帯電させることが可能な材料からなる配線材料が存在することが好ましく、更には、その配線材料を帯電処理されたスペーサ粒子と反対荷電に帯電させることがより一層好ましい。

ここで、上記配線材料は、必ずしも着弾した上記スペーサ粒子分散液の液滴と直接接する必要はなく、例えば、配線材料の上に、配向膜等の低エネルギー表面材料が介在しており、その膜を介して着弾した液滴と配線材料とが近接している状態であってもよい。

- [0057] このような配線材料は、具体的には、TFTやTFD等の液晶パネルのアレイ基板における、ゲート電極線やソース電極線やアレイのようなその部分のみ他の部分と異なる電荷に帯電させることができ、導電性を有するクロム、モリブデン、タンタル、アルミニウムのような金属材料である。ここに他の部分とその配線材料との間に電位差が生じるように電圧をかけ帯電させる。この際、その電位が、帯電処理されたスペーサ粒子と反対の電位になるようにすることが好ましい。
- [0058] なお、元々着弾したスペーサ粒子分散液中の帯電処理されたスペーサ粒子と、このような配線材料との電位が異なる場合も多く、表面処理されたスペーサ粒子の電位やこのような配線材料の電位は、それぞれの材料の表面の官能基や原子のイオン化傾向によって決まるので、上記のようにわざわざ電圧を印加して帯電させる必要が無い場合もある。

このような第一の本発明の液晶表示装置の製造方法によると、静電的相互作用(いわゆる静電的な電気泳動効果)により液滴中でスペーサ粒子が、該スペーサ粒子と相対的に反対電荷に荷電させられた上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部に移動、吸着されていくと考えられる。従って、配線等の金属種や、表面処理に使用される化合物の官能基等を変え(例えば、イオン性の官能基を使用する等)たり、又は、ソース配線やゲート配線等の配線や基板全面に回路が破損しない程度の正又は負の電圧を、スペーサ粒子分散液が着弾し乾燥するまでの間印加したりすることで、スペーサ粒子の寄り集まりを制御することができる。

- [0059] 第一の本発明の液晶表示装置の製造方法において、荷電物質を溶解、又は、粒子径 $1\mu m$ 以下の荷電物質を分散させた荷電インクを、インクジェット方式で、遮光領域又は遮光領域に相当する領域に吐出し乾燥させ、次いで、帯電処理が施されたスペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を、上記荷電インクを吐出し乾燥させた位置を含むように着弾させることが好ましい。

[0060] 上記荷電インクは、荷電物質を溶解、又は、粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の荷電物質を分散させたものである。

上記荷電インクに溶解又は分散させた荷電物質は、上述した帯電処理が施されたスペーサ粒子と静電的な相互作用を有するものである。

即ち、インクジェット方式で上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に対応する特定の位置に上記荷電インクを吐出し乾燥させると、帯電処理が施されたスペーサ粒子の分散したスペーサ粒子分散液が、引き続いて上記荷電インクを乾燥させた位置を含むように吐出された場合、上記荷電物質の電荷が上記スペーサ粒子の電荷と反対であると、上記スペーサ粒子が荷電インクを乾燥させた位置を目指して寄り集まつてくる。従って、上記荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷とが反対であることが好ましい。ただし、上記荷電物質の電荷が上記スペーサ粒子の電荷と同じである場合でも、基板上の他の部位が帶びた電荷との関係において上記荷電物質がスペーサ粒子に対して相対的に反対電荷であると、やはり上記スペーサ粒子は、上記荷電インクを乾燥させた位置を目指して寄り集まつてくる。

[0061] ここで、上記荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの吐出液量を少なくすることにより、上記荷電インクが該遮光領域上に対応する特定の位置に吐出され乾燥した領域を小さくすることができる。

このため、次に荷電インクを吐出し乾燥させた位置を含むようにスペーサ粒子分散液を吐出すると、スペーサ粒子が当該荷電インクを乾燥させた位置を目指して寄り集まつてきて得られるスペーサ粒子の集まり(凝集又はスペーサの集団)の位置精度(以下、スペーサの配置精度という)をより正確にすることができます。即ち、スペーサ粒子分散液を基板上に吐出した際、上記荷電インクの吐出乾燥領域が無い場合、スペーサ粒子は、スペーサ粒子分散液が基板上で着弾した着弾範囲(着弾径)中の任意の位置で寄り集まつていくのに対し、上記荷電インクの吐出乾燥領域が有る場合は、そこにスペーサ粒子分散液が寄り集まつていくのである。

具体的には、上記荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの液量を $10\text{ pL}$ 以下にすることが好ましい。 $10\text{ pL}$ 以下とすることにより着弾点を小さくすることができるので、スペーサ粒子分散液が吐出された際に、乾燥

とともにスペーサ粒子が荷電インクの着弾点に集まるので、スペーサ粒子の配置位置精度がより向上する。より好ましいくは5pL以下である。

- [0062] 上記荷電物質としては、帶電可能なものであれば特に限定されず、例えば、上述したスペーサ粒子と同様の有機高分子系の粒子や、無機系粒子、又は、荷電制御剤等が挙げられる。

上記帶電可能な処理とは、荷電物質が、荷電インク中でも何らかの電位を持つように処理することであり、この電位(電荷)は、ゼータ電位測定器等既存の方法によって測定できる。帶電可能な処理を施す方法としては、例えば、荷電物質中に荷電制御剤を含有させる方法、帶電しやすい単量体を含む単量体から荷電物質を製造する方法、荷電物質に帶電可能な表面処理をする方法等が挙げられる。なお、上記荷電制御剤の具体的や、荷電物質中に荷電制御剤を含有させる方法等は、上述したスペーサ粒子に帶電可能な処理が施されるときと同様の方法等が挙げられる。

- [0063] このような荷電インクは、上記荷電物質を溶解し得る各種液体に溶解したり、荷電物質を溶解し得ない各種液体に分散させたりして得られる。なお、荷電物質を分散させる場合、粒子径が1 μm以下になるように分散させる。1 μmを超えると、荷電インクの液滴量を小さくすることが困難となる。粒子径が1 μm以下になるように加工する方法としては、乳化重合等で予め粒子径が1 μm以下になるように製造する方法や、各種の粉碎方法(ロールミルやソルトミリング等)で粒子径が1 μm以下になるように荷電物質を後加工する方法が挙げられる。

これらの荷電物質を溶解又は分散させる液体としては、各種溶剤や例えばモノマー、オリゴマー等の各種液状の反応性化合物が用いられる。これらの荷電インクは、吐出された後に加熱、光照射等のエネルギーによって乾燥又は硬化されて液状でなくなる。

また、上記荷電インクが乾燥又は硬化して得られたものは、次に吐出されるスペーサ粒子分散液に容易に溶解したり分散したりしないようにされていることが好ましい。

- [0064] 上記荷電インクの粘度、表面張力の好ましい範囲は、各種インクジェット装置によつて異なるが、通常は、粘度は0.5~40mPa·s、表面張力は18~50mN/mである。なお、上記荷電インクの粘度は、吐出する際のインクジェット装置のヘッド温度に

において、上記粘度範囲にあればよく、室温で粘度が高くても加温して使用することも可能である。

- [0065] このような第一の本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子に帯電処理を施すようにすれば、また、加えて、基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部に、帯電させることが可能な材料からなる配線材料からなる配線材料を存在させたり、更に、その帯電させることが可能な材料からなる材料から配線材料を、帯電処理されたスペーサ粒子と反対荷電に帯電させれば、遮光領域又は遮光領域に相当する領域中にスペーサ粒子が配置することができる。その結果、基板を液晶表示装置としたとき、狭い幅の非表示部分に精度良くスペーサ粒子を配置することができ、スペーサ粒子の周囲から光り抜けが起こるという表示画質低下がない優れた液晶表示装置を効率よく製造することができる。この作用については、静電的相互作用(いわゆる静電的な電気泳動効果)により液滴中で粒子がその部分に移動、吸着されていくことが考えられる。

- [0066] また、荷電物質を溶解、又は、粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の荷電物質を分散させた荷電インクを、インクジェット方式で遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部に吐出し乾燥させ、次いで、帯電処理が施されたスペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を、上記荷電インクを吐出し乾燥させた位置を含むように吐出することで、荷電物質を溶解、又は、粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の荷電物質を分散させた荷電インクが、インクジェット方式で遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部に精度よく吐出され、乾燥させた後に、帯電処理が施されたスペーサ粒子の分散したスペーサ粒子分散液が、上記荷電インクを吐出し乾燥させた位置を含むように吐出されるので、スペーサ粒子分散液滴が乾燥するに従って、荷電インクを吐出し乾燥させた領域にスペーサ粒子が集まる。その結果、狭い幅の非表示部分に精度良くスペーサ粒子を配置することができ、スペーサ粒子の周囲から光抜けが起こるという表示画質低下がない優れた液晶表示装置を効率よく製造することができる。即ち、スペーサ粒子分散液を基板上に吐出した際、荷電インクを吐出し乾燥させた領域が無い場合は、スペーサ粒子分散液が基板上で着弾した着弾範囲(着弾径)内の任意の位置で、スペーサ粒子が寄り集まっていくのに対し、荷電インクを吐出し乾

燥させた領域が有る場合は、荷電インクを吐出し乾燥させた領域にスペーサ粒子分散液が寄り集まっていきやすいと考えられる。つまり、当該荷電インクが吐出され乾燥した領域がより小さくできるとなると、いっそうスペーサ粒子の寄り集まって配置される精度は高くなる。

- [0067] 第二の本発明は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、前記スペーサ粒子分散液の前記スペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上である液晶表示装置の製造方法である。
- [0068] 第二の本発明の液晶表示装置の製造方法において、上記スペーサ粒子分散液は、吐出される基板に対する後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上である。後退接触角が5度以上あれば、基板に着弾したスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥し、その中心に向かつて縮小していくとともに、その液滴中に1個以上含まれるスペーサ粒子がその液滴中心に寄り集まつてくることが可能となる。その結果、後述するようにスペーサ粒子の移動がより起こりやすくなりスペーサ粒子の配置精度がより向上する。
- [0069] 上記後退接触角( $\theta_r$ )が5度未満であると、基板上で液滴の着弾した箇所の中心(着弾中心)を中心として液滴が乾燥し、その液滴径が縮小するとともに、スペーサ粒子がその中心に集まるということは起こりにくくなる。その結果、このスペーサ粒子分散液を用いて液晶表示装置を製造する際に、スペーサ粒子を遮光領域に対応する領域内に高い精度で選択的に配置することが困難となって、スペーサ粒子が画素領域に対応する領域にまで配置されてしまい、液晶表示装置の表示品質が充分に向上しなくなることがある。
- [0070] なお、上記後退接触角とは、基板上に置かれたスペーサ粒子分散液の液滴が、基板上に置かれてから乾燥するまでの過程で、基板上に最初に置かれた際の着弾径

より小さくなりだした時(液滴が縮みだした時)に示す接触角、又は、液滴の揮発成分のうち80ー95重量%が揮発した際に示す接触角をいう。

- [0071] なお、第二の本発明の液晶表示装置の製造方法に至る過程において、上記後退接觸角は、いわゆる接触角(液滴を基板に置いた際の初期接觸角で、通常はこれを接觸角と呼ぶことがほとんどである)に比べ小さくなる傾向があることがわかった。これは、初期の接觸角は、スペーサ粒子分散液を構成する溶剤に接觸していない基板表面上での液滴の基板に対する接觸角であるのに対し、後退接觸角は、スペーサ粒子分散液を構成する溶剤に接觸した後の基板表面上での液滴の基板に対する接觸角であるからと考えられる。即ち、後退接觸角が初期接觸角に対して著しく低い場合は、それらの溶剤によって配向膜が損傷を受けているということを示しており、これらの溶剤を使用することが、配向膜汚染に対して、好ましいことではないこともわかった。
- [0072] このような、スペーサ粒子分散液のスペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接觸角( $\theta_r$ )を5度以上とする第二の本発明の液晶表示装置の製造方法によれば、スペーサ粒子を液晶表示装置基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。
- また、スペーサ粒子分散液として少なくとも1種類の有機溶剤を含有するスペーサ粒子分散液を用い、上記有機溶剤の中で最も沸点の高い有機溶剤のスペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接觸角( $\theta_r$ )を5度以上とすることにより、上記効果がより確実なものとなる。
- [0073] 上記後退接觸角が5度以上となるようにする方法としては、上述したスペーサ粒子分散液の分散媒体の組成を調整する方法、基板の表面を低エネルギー表面とする方法等が挙げられる。
- 上記スペーサ粒子分散液の分散媒体の組成を調整するには、上記後退接觸角が5度以上の媒体を単独で用いてもよいし、又は、2種以上の媒体を混合して用いてよいが、2種以上の媒体を混合して用いる方がスペーサ粒子の分散性、スペーサ粒子分散液の作業性、乾燥速度等の調整が容易なので好ましい。

- [0074] 上記スペーサ粒子分散液として2種以上の溶媒が混合して用いられる場合には、混合される溶媒の中で最も沸点の高い溶媒の後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上となるように混合することが好ましい。最も沸点の高い溶媒の後退接触角( $\theta_r$ )が5度未満であると、乾燥後期で液滴径が大きくなってしまい、即ち、基板上で液滴が濡れ拡がってしまい、スペーサが基板上で着弾中心に集まり難くなってしまう。
- [0075] 上記基板の表面を低エネルギー表面とする方法としては特に限定されず、例えば、フッ素系樹脂やシリコーン系樹脂等からなるフッ素系樹脂膜やシリコーン系樹脂膜等の低エネルギー表面を有する樹脂膜を塗設する方法や、液晶分子の配向を規制するために基板上に設けられる配向膜(通常は、厚み0.1  $\mu$ m以下の樹脂薄膜)そのものを、低エネルギー表面を有する箇所として利用する方法等が挙げられる。なかでも、液晶表示装置の製造工程が簡略になり、作業性も良好であることから、配向膜そのものを低エネルギー表面を有する箇所として利用する方法を探ることが好ましい。上記低エネルギー表面を有する箇所を形成する方法は、単独で用いられてもよいし、複数の方法が併用されてもよい。
- [0076] 上記配向膜には、一般的にポリイミド樹脂膜が用いられる。このようなポリイミド樹脂膜は、有機溶媒に可溶なポリアミック酸を塗設した後に熱重合させたり、可溶性ポリイミド樹脂を塗設した後に乾燥させる等の方法により得られる。これらのポリイミド樹脂膜のなかでも、長鎖の主鎖や側鎖を有するポリイミド樹脂膜が、低エネルギー表面を有する箇所として特に好適に用いられる。
- [0077] 上記配向膜は、液晶の配向を制御するために、塗設後、表面をラビング処理される。なお、上記スペーサ粒子分散液の分散媒体としては、この配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解させる等の配向膜汚染性のないものを選択して用いることが好ましい。
- [0078] 第二の本発明の液晶表示装置の製造方法において、上記低エネルギー表面は、少なくとも一方の基板のスペーサ粒子分散液が吐出される領域、即ち、上述した基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域に形成することが好ましい。ここで、スペーサ粒子分散液を吐出する少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域に、上記低エネルギー表面が形成されている液晶表示装置の製造方法もまた、本発明の1つである。

- [0079] 即ち、第三の本発明の液晶表示装置の製造方法は、一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、前記スペーサ粒子分散液の液滴を乾燥して前記スペーサ粒子を前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に留める液晶表示装置の製造方法である。
- [0080] 上記低エネルギー表面を有する箇所は、一方の基板のみの遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成されていてもよいし、双方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成されていてもよい。
- また、スペーサ粒子分散液の液滴は、一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所のみに着弾させてもよいし、双方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に着弾させてもよい。
- [0081] 上記低エネルギー表面を有する箇所は、表面エネルギー(SE)が45mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは40mN/m以下である。
- 上記低エネルギー表面を有する箇所の表面エネルギーが45mN/mを超えると、インクジェット装置で吐出できる程度の表面張力を有するスペーサ粒子分散液を使用する限り、スペーサ粒子分散液の液滴が低エネルギー表面を有する箇所で大きく濡れ拡がってしまい、乾燥するにつれ、液滴が遮光領域又は遮光領域に相当する領域中へと縮まりにくくなったり、液滴中のスペーサ粒子が遮光領域又は遮光領域に相当する領域に移動しにくくなつて、スペーサ粒子が基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域からはみ出してしまうことがある。
- [0082] 上記配向膜等からなる低エネルギー表面を有する箇所は、少なくとも一方の基板の

遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に部分的に形成されていてもよいし、遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全面に形成されていてもよいし、更に、パターニング等の工程を考慮すると、基板の全面に形成されていてもよい。

[0083] 第三の本発明の液晶表示装置の製造方法は、液晶表示装置を構成する少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所にスペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、スペーサ粒子分散液の液滴を乾燥して、スペーサ粒子を上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に選択的に配置するので、液晶表示装置としたときに狭い幅の遮光領域中に精度良くスペーサ粒子を配置することができ、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を効率的に製造することができる。

また、基板上の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に低エネルギー表面を有する箇所が存在すると、スペーサ粒子分散液の液滴の着弾径がより小さくなるので、乾燥過程において、スペーサ粒子を遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に選択的かつ集中的に集めることができ、上記優れた効果を得ることができる。

更に、第三の本発明の液晶表示装置の製造方法は、低エネルギー表面を有する箇所の表面エネルギーを45mN/m以下としたり、及び／又は、低エネルギー表面を有する箇所を配向膜によって形成することにより、上記優れた効果がより確実なものとなる。

[0084] 第四の本発明の液晶表示装置の製造方法は、一定のパターンに従って配列された画素領域と上記画素領域を画する遮光領域とからなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥させて、前記スペーサ粒子を

前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に留める液晶表示装置の製造方法である。

- [0085] 第四の本発明の液晶表示装置の製造方法では、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に段差部分が形成されている。

なお、ここでいう段差部分とは、基板上に設けられた配線等によって生じる非意図的な凹凸(周囲との高低差)、又は、スペーサ粒子を集めるために意図的に設けられた凹凸をいい、段差部分(凹凸部)の構造や形状、及び、凸凹表面下の構造は問わない。従って、ここでいう段差部分とは、表面凹凸形状における凹部又は凸部と平坦部(基準面)との段差をいう。

- [0086] 第四の本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ粒子分散液の液滴を上記基板の段差部分を含むように着弾させる。上記スペーサ粒子分散液の液滴を上記基板の段差部分を含むように着弾させる方法としては特に限定されず、例えば、スペーサ粒子分散液の液滴を段差部分に引っかけて段差部分を含ませる方法を探ってもよいし、遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に段差部分を狙ってスペーサ粒子分散液を吐出し、着弾後のスペーサ粒子分散液の液滴に段差部分を含ませる方法を探ってもよい。

- [0087] 図3は上記段差部分の例を示す断面図である。

上記段差部分の具体的としては、例えば、図3に示すように、TFT液晶パネルでのアレイ基板では、ゲート電極やソース電極による段差( $0.2 \mu m$ 程度、図3(a)～(c))やアレイによる段差( $1.0 \mu m$ 程度、図3(g))、カラーフィルタ基板では、ブラックマトリックス上での画色カラーフィルタ間の凹部段差( $1.0 \mu m$ 程度、図3(d)～(f)、(h))等が挙げられる。

- [0088] 本発明では、スペーサ粒子径をD( $\mu m$ )、段差をB( $\mu m$ )とすると、段差は $0.01 \mu m < |B| < 0.95D$ の関係があるような段差であることが好ましい。 $0.01 \mu m$ 未満であると、段差周辺にスペーサを集めることが困難になることがあり、 $0.95D$ を超えると、スペーサ粒子による基板のギャップ調整効果が得にくくなることがある。なお、ここでいう段差とは、段差部分が凸部である場合は平坦部(基準面)に対する凸部の高さを意味し、段差部分が凹部である場合は平坦部(基準面)に対する凹部の深さ(低さ)

)を意味する。

[0089] 基板上の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に上記段差部分を形成することにより、着弾したスペーサ粒子分散液の液滴を乾燥する最終段階で液滴の乾燥中心が段差部分に擬似的に固定されるので、スペーサ粒子分散液の液滴が乾燥した後に、スペーサ粒子を遮光領域に相当する領域中に存在する段差部分の周辺のごく限られた位置に効果的に集めることができる。

[0090] 図4は乾燥過程を横から見た状態を示す模式図であり、(a)は段差部分がない場合を示し、(b)は段差部分がある場合を示す。また、図5は乾燥過程を上から見た状態を示す模式図であり、(a)は段差部分がない場合を示し、(b)は段差部分がある場合を示す。

図4の(a)及び図5の(a)に示すように、段差部分がない場合には、遮光領域に相当する領域上に一定の間隔( $S_1=S_2$ )でスペーサ粒子分散液を吐出しても、乾燥の過程で液滴13端部のいずれかの箇所が何らかの理由で固定されてしまい{図4の(a)では真ん中の液滴14以外は左端が乾燥中に固定されている}、乾燥後のスペーサ粒子8がそれぞれの場所で一ヶ所に集まつたとしても、その間隔は一定ではなくなり( $L_1 \neq L_2$ )、スペーサ粒子8が画素領域中にはみ出してしまう。これに対し、図4の(b)及び図5の(b)に示すように、段差部分14がある場合には、たとえ乾燥の過程で液滴13端部のいずれかの箇所が何らかの理由で固定されてしまったとしても、更に乾燥が進むにつれ、今度は段差部分14で液滴13端部が固定される。この段差部分14での固定力が強いため、先ほどの液滴13端部の固定は解除され、最終的に段差部分14を含むように乾燥していくので、乾燥後のスペーサ粒子8はそれぞれの箇所で一ヶ所に集まり、かつ、その間隔はほぼ一定( $L_1=L_2$ )となって、画素領域中にはみ出することはない。

[0091] 図6は段差部分にスペーサ粒子が残留した状態を示す模式図であり、(a)はスペーサ粒子が凸部に残留した状態を示し、(b)はスペーサ粒子が凹部に残留した状態を示す。乾燥後のスペーサ粒子8が最終的に残留する位置は、図6の(a)に示すように、段差部分が凸部であればその凸部の角であることが多く、図6の(b)に示すように、段差部分が凹部であればその凹部の中であることが多い。

- [0092] また、配線等により段差部分が形成されていたり、配線等の近傍に配向膜等の薄膜を挟んで段差部分が形成されていると、金属が存在するため、スペーサ粒子に表面修飾が施されている場合や荷電制御剤が含有されている場合には、静電的相互作用いわゆる静電的な電気泳動効果により、液滴中でスペーサ粒子がその部分に移動、吸着されていくとも考えられる。この場合、配線等の金属種を変えたり、例えばイオン性の官能基を使用するなど表面修飾に使用する化合物の官能基等を変えたり、荷電制御剤の種類を調整して含有させたり、又は、例えばソース配線やゲート配線などの配線や基板全面に回路が破損しない程度の正又は負の電圧を印加したりすること等により、スペーサ粒子を静電的に寄り集まらせることもできる。
- [0093] このように、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に段差部分が存在するようにした第五の本発明の液晶表示装置の製造方法では、少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むようにスペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥させて、スペーサ粒子を上記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に選択的に配置するので、液晶表示装置とした時に狭い幅の遮光領域中に精度良くスペーサ粒子を配置することができ、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を効率的に製造することができる。また、基板上の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に段差部分が存在すると、乾燥の最終段階でスペーサ粒子分散液の液滴の乾燥中心が段差部分に擬似的に固定されるので、基板上の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように着弾したスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥した後、スペーサ粒子を遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に存在する段差部分周辺のごく限られた位置に選択的に集めることができ、上記優れた効果を得ることができる。更に、スペーサ粒子径をD(μm)、段差部分の高低差をB(μm)としたときに、スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させる段差部分の高低差を $0.01 < |B| < 0.95D$ の範囲内にあるようにすることにより、上記優れた効果がより確実なものとなる。
- [0094] このように、第一、第二、第三又は第四の本発明の液晶表示装置の製造方法によると、インクジェット装置を用いてスペーサ粒子を液晶表示装置用基板の遮光領域(非

表示部分)又は遮光領域に相当する領域中に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。

第一、第二、第三及び第四の本発明の液晶表示装置の製造方法を併用することが好ましい。上述した効果がより優れたものとなるからである。

[0095] 即ち、本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ粒子に帶電処理が施されたスペーサ粒子分散液が、更に、スペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )を5度以上であることが好ましい。また、このようなスペーサ粒子分散液を少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に着弾させることが好ましく、更に、上記基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように着弾させることが好ましい。

更に、本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ粒子分散液が吐出される基板の遮光領域又は遮光領域に対応する領域中に低エネルギー表面を有する段差部分があり、この場所に、荷電インクを吐出し、該荷電インクを乾燥させてから、上記スペーサ粒子に帶電処理が施され、基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上であるスペーサ粒子分散液を着弾することが好ましい。

[0096] このような本発明の液晶表示装置の製造方法において、スペーサ粒子分散液を吐出するインクジェット装置としては特に限定されず、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方法によるインクジェット装置が用いられる。インクジェット装置のノズル口径は、スペーサ粒子の粒径に対して7倍以上が好ましい。7倍未満であるとスペーサ粒子の粒径に比較しノズル径が小さすぎて吐出精度が低下したり、著しい場合はノズルが閉塞し吐出ができなくなるので好ましくない。

[0097] 吐出精度が低下する理由は、以下のように考えられる。

即ち、ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室にインクを吸引又はインク室からインクをノズル先端を通過して吐出させている。液滴の吐

出法として、吐出の直前にノズル先端のメニスカス(インクと気体との界面)を引き込んでから、液を押し出す引き打ち法とメニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち法があるが、一般的のインクジェット装置においては前者の引き打ち法が主流であり、これの特徴として小さな液滴が吐出できる。

- [0098] 本発明の液晶表示装置の製造方法では、スペーサ粒子吐出においてはノズルの径がある程度大きく、かつ、小液滴の吐出が要求されるため、この引き打ち法が有効である。しかし、引き打ち法の場合、吐出直前にメニスカスを引き込むため、ノズル径が小さい(ノズル口径が粒子径の7倍未満である)場合(図2(a)参照)、引き込んだメニスカス近傍にスペーサ粒子が有るとメニスカスが軸対称に引き込まれないため、引き込みの後の押し出しの際、液滴は直進せず曲がってしまい、吐出精度が低下すると考えられる。ノズル径が大きい(ノズル口径が粒子径の7倍以上である)場合(図2(b)参照)、引き込んだメニスカス近傍にスペーサ粒子があつても、スペーサ粒子の影響を受けないので、メニスカスは軸対称に引き込まれ、引き込みの後の押し出しの際、液滴は直進し、吐出精度が良くなると考えられる。しかしながら、吐出の際の液滴の曲がりをなくすために、不必要にノズル径を大きくすると、吐出される液滴が大きくなり着弾径も大きくなるので荷電インクやスペーサ粒子を配置する精度が粗くなってしまう。
- [0099] 上記ノズルから吐出される液滴量としては、10—80pLが好ましい。液滴量を制御する方法としては、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いたときに特に重要である。
- [0100] インクジェット装置において、インクジェットヘッドには、上述したようなノズルが、複数個、一定の配置方式(ヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔で複数個(例えば64個や128個等)設けられている。これらが2列等複数列設けられている場合もある)で配置されている。ノズルの間隔は、ピエゾ素子等の構造やノズル径等の制約を受ける。従って、スペーサ粒子分散液を上記のノズルが配置されている間隔以外の間隔で基板に吐出する場合には、その吐出間隔それぞれにヘッドを準備するのは難しいので、ヘッドの間隔より小さい場合は、通常はヘッドのスキャン方向に直角

に配置されているヘッドを(基板と平行を保ったまま基板と平行な面内で)傾け(回転させ)て吐出し、ヘッドの間隔より大きい場合は、全てのノズルで吐出するのではなく一定のノズルのみで吐出したり、加えてヘッドを傾けたりして吐出する。また、生産性を上げる等のために、このようなヘッドを複数個、インクジェット装置に取り付けることも可能であるが、取り付ける数を増やすと制御の点で複雑になるので注意を要する。

- [0101] 本発明の液晶表示装置の製造方法において、スペーサ粒子分散液は下記式(1)以上の間隔をもって基板に対して吐出することが好ましい。なお、この間隔は、着弾したスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥しない間に次の液滴が吐出される場合のそれら液滴間の最低間隔である。

- [0102] [数1]

$$35 \times \left[ \frac{D}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \right]^{1/3} \quad (1)$$

(μm)

式(1)中、Dはスペーサ粒子の粒子径(μm)を表し、θはスペーサ粒子分散液と基板面との接触角を表す。

- [0103] 上記式(1)よりも小さな間隔で吐出しようとすると、液滴径が大きいままなので着弾径も大きくなり液滴の合着が起き、乾燥過程でスペーサ粒子の凝集方向が一ヶ所に向かって起こらなくなり、結果として乾燥後のスペーサ粒子の配置精度が悪くなったりする問題が発生する。また、吐出液滴量を小さくしようとしてノズル径を小さくすると、相対的にスペーサ粒子径がノズル径に対して大きくなってしまうので先述したようにインクジェットヘッドノズルより安定的(常に同一方向に直線的)にスペーサ粒子を吐出できず、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下する。また、スペーサ粒子によってノズルが閉塞する場合がある。
- [0104] 上記式(1)のようにして吐出されて基板上に配置されるスペーサ粒子の配置個数(散布密度)は、通常50～350個/mm<sup>2</sup>であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であればブラックマットリックス等の画素領域を画する遮光領域や配線等の遮光領域に対応する領域のどのような部分にどのようなパターンで配置しても構わないが

、表示部(画素領域)へのみ出しを防止するため、格子状の遮光領域(画素領域を画する領域)からなるカラーフィルタに対しては、一方の基板上のその格子状の遮光領域の格子点に対応する箇所を狙って配置することがより好ましい。

- [0105] なお、一ヶ所の配置位置におけるスペーサ粒子の個数は、配置箇所毎に違うが、一般的には0ー12個程度であって、平均個数として、2ー6個程度である。その平均個数は、スペーサ粒子の粒子径とスペーサ粒子分散液の濃度とによって調整される。
- [0106] また、このように、スペーサ粒子分散液を吐出し液滴を基板上に着弾させるには、インクジェットヘッドのスキャンを1回で行うことも、複数回に分けて行うともできる。特に、スペーサ粒子を配置しようとする間隔が式(1)より狭い場合は、その間隔の整数倍の間隔で吐出し、いったん乾燥させてから、その間隔分だけずらして、再度吐出する等することもできる。移動(スキャン)方向に関しても、1回毎に交互に変えて吐出(往復吐出)することもできるし、片方向に移動時のみ吐出(单方向吐出)することもできる。
- [0107] 更に、このような配置方法として、特願2000-194956号にあるように、ヘッドを基板面に対する垂線と角度を持つように傾け、液滴の吐出方向を変え(通常は基板面に対する垂線と平行)、更にヘッドと基板との相対速度をコントロールすることで、着弾する液滴径を小さくし、よりいっそう遮光領域又はそれに相当する領域中にスペーサをおさめやすくなることも可能である。
- [0108] 次にスペーサ粒子分散液が基板上に着弾してから、分散液中の媒体(溶剤、溶媒)を乾燥させる工程について説明する。

本発明の液晶表示装置の製造方法で乾燥する条件としては特に限定されず、基板を加熱したり、熱風を吹き付けたりすること等が挙げられ、スペーサ粒子を乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるために、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スペーサ粒子の濃度等を適当な条件に設定することが好ましい。

上記スペーサ粒子を乾燥過程で着弾液滴の中で寄せ集めるためには、スペーサ粒子が基板上を移動する間に液体がなくなってしまわないようにある程度の時間幅をもって乾燥する。このため、媒体が急激に乾燥してしまう条件は好ましくない。また、媒

体は高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なうことがあるので好ましくない。

上記媒体として室温で著しく揮発しやすいものや激しく揮発するような条件下でそれらの媒体を使用すると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ粒子分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なうので好ましくない。また、分散液の製造時やタンクで乾燥によって凝集粒子が生成する可能性があるので好ましくない。

基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下するので好ましくない。

[0109] 本発明の液晶表示装置の製造方法においては、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾した時の基板表面温度は、分散液に含まれる最も低沸点の溶媒の沸点より20°C以上低い温度であることが好ましい。最も低沸点の溶媒の沸点より20°C低い温度より高くなると、最も低沸点の溶媒が急激に揮散し、スペーサ粒子が移動できないばかりでなく、著しい場合は溶媒の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサ粒子の配置精度が著しく低下するので好ましくない。

また、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾した後に、基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる際には、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度は90°C以下が好ましく、更に好ましくは70°C以下である。乾燥が完了するまでの間の基板温度が90°Cを超えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうので好ましくない。

なお、本発明の液晶表示装置の製造方法中でいう乾燥完了とは、基板上の液滴が消失した時点をいう。

この後、スペーサ粒子の基板に対する固着力を高めたり、残留溶剤を除去したりするため、より高い温度(120~230°C程度)で基板を加熱してもよい。

[0110] 本発明の液所表示装置の製造方法に従ってスペーサ粒子を配置した基板は、対向する基板と周辺シール剤とを用いて加熱圧着され、形成された基板間の空隙に液晶が充填されて液晶表示装置が作製される。

## 発明の効果

[0111] 本発明の液晶表示装置の製造方法においては、インクジェット装置を用いてスペー

サ粒子を液晶表示装置用基板の遮光領域(非表示部分)又は遮光領域に相当する領域中に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を製造することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0112] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0113] (実施例1～13)

表1に示したスペーサ粒子分散液、基板を用いて下記の方法で液晶表示素子を作成した。

[0114] (スペーサ粒子の調製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール(GL-03、クラレ社製)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80°Cで15時間反応を行った。得られた粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させてスペーサ粒子(S)を得た。得られた粒子の平均粒子径は4.0 μm、CV値は3.0%であった。

[0115] (スペーサ粒子の表面修飾)

得られたスペーサ粒子(S)5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、N-エチルアクリラミド18重量部中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた後に、反応系に窒素ガスを導入し30°Cにて2時間攪拌を続けた。

次に、1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。反応終了後、2 μmのメンブランフィルタにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスペーサ粒子SAを得た。

また、得られたスペーサ粒子(S)5重量部、ジメチルスルホキシド(DMSO)20重量

部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、メタクリル酸16重量部、ラウリルアクリレート2重量部からスペーサ粒子SBを、ジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、ポリエチレングリコールメタクリレート(分子量800)18重量部を用いて同様にしてスペーサ粒子SCを得た。

[0116] (スペーサ粒子分散液の調製)

得られたスペーサ粒子を所定の粒子濃度になるように必要量をとり、表1に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスペーサ粒子分散液S1～S6を得た。

得られたスペーサ粒子分散液のゼータ電位を「コロイド化学 IV. コロイド化学実験法(日本化学会編、東京化学同人(1996))p217」の方法で測定した。

結果を表1に示した。なお、使用した溶媒の性質を表2に示した。

[0117] (基板の作製)

液晶テストパネル用の基板として、カラーフィルタ基板及びTFTアレイ基板に存在する段差を模した基板(TFTアレイモデル基板)を用いた。

カラーフィルタ基板は、ガラス基板の上に通常の方法により、金属クロムからなるブラックマトリックス(幅: $25\text{ }\mu\text{m}$ 、縦: $150\text{ }\mu\text{m}$ 間隔、横: $75\text{ }\mu\text{m}$ 間隔、厚み: $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )を設け、RGBの3色からなるカラーフィルタ画素(厚み: $1.5\text{ }\mu\text{m}$ )をその間に形成した。その上にオーバーコート層及びITO透明電極を設け、更にその上に、スピンドルコート法によってポリイミドを含有する溶液(日産化学社製、サンエバーSE1211、表面張力( $\gamma$ ): $26\text{mN/m}$ )を均一に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥した後に $190^\circ\text{C}$ で1時間焼成して硬化させて配向膜を形成した。

この際、各色画素カラーフィルタの間の間隔の差により、表面が平滑な基板(図7(b)15(I)参照)、及び、凹部(段差(深さ) $1.3\text{ }\mu\text{m}$ )を有する基板(図7(b)15(II)参照)の2種類の基板を作製した。

TFTアレイ基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅からなるよる配線(幅 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )を従来公知の方法で設け、その上に前述した方法で配向膜を形成した(図7(b)16(I)から透明電極3を除い

たもの参照)。この際、段差が0.005(μm)、1.0(μm)の基板も作製した。

[0118] (インクジェット法によるスペーサの配置)

取り付けられたヒーターで45°Cに加熱されたステージ上に、前述のTFTアレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式の口径50 μmのヘッドを搭載したインクジェット装置にて、このカラーフィルタのブラックマトリックスに対応する段差を狙って、縦のライン1列おきに、縦のライン上に110 μm間隔でスペーサ粒子分散液を吐出して縦110 μm × 横150 μmピッチで配置し、乾燥させた。なお、吐出の際のノズル(ヘッド面)と基板との間隔は0.5mmとし、ダブルパス方式を用いた。また、乾燥させるまでの間、TFTアレイモデル基板の銅線に-3Vの電位(アースに対してその電位を印加した、その他の装置は全てアースをとっている)を印加した。ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液が、目視で完全に乾燥したのを確認した後に、更に残留溶媒を除去し、スペーサ粒子を基板に固着するために、150°Cに加熱されたホットプレート上に移して加熱し、15分間放置した。このようにして、配置したスペーサ粒子の散布密度は180個/mm<sup>2</sup>、平均スペーサ粒子数は3.0個/dotであった。

[0119] (評価用液晶表示セルの作製)

上述のようにしてスペーサ粒子を配置したTFTアレイモデル基板と対向基板となるカラーフィルタ基板とを、周辺をシール剤を介して貼り合わせ、シール剤を150°Cで1時間加熱して硬化させてセルギャップがスペーサ粒子の粒子径となるような空セルを作製し、次に真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口封止して液晶表示セルを作製した。

[0120] (評価)

下記の項目について評価を行い、結果を表1に示した。

[0121] (スペーサ粒子散布密度)

基板にスペーサ粒子を固着させた後に、1mm<sup>2</sup>あたりに散布されているスペーサ粒子の個数を観測し散布密度とした。

[0122] (平均スペーサ粒子数)

1mm<sup>2</sup>の範囲で1配置あたりに凝集しているスペーサ粒子の個数の平均値を平均スペーサ粒子数とした。なお、表1中一印は凝集が認められなかったことを示す。

[0123] (スペーサ粒子配置精度)

液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を下記の基準で判定した。

- …ほとんどすべてのスペーサ粒子が遮光領域にあった。
- △…一部のスペーサ粒子が遮光領域からはみだした位置にあった。
- ×…多くのスペーサ粒子が遮光領域からはみだした位置にあった。

[0124] (スペーサ配置精度)

ブラックマトリックス、又は、これに対応する部分の中心から両側に等間隔で平行線を引き、この2本の平行線間に個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離をスペーサ粒子存在範囲とした。

[0125] (表示画質)

スペーサ粒子の位置を観察し、下記の基準で判定した。

- …表示領域中にスペーサ粒子が殆ど認められず、スペーサ粒子起因の光抜けがなかった。
- △…表示領域中に若干のスペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。
- ×…スペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。

[0126] [表1]



[0127] [表2]

	沸 点 (℃)	粘 度 (mPa·s)	表面張力 (mN/m)
2-プロパノール	82	2.4	21.7
水	100	1.0	72.6
エチレングリコール	198	23	46.5
1,4-ブタンジオール	229	88	45.3
ジエチレングリコール	245	35	48.5

[0128] 表1に示したように、実施例1～11では、スペーサ粒子は精度良くほとんど非表示領域に配置され、表示画質に優れていた。実施例12～13では、実施例1～11よりは配置精度等に劣るが表示画質に優れていた。

[0129] (実施例14～26)

(スペーサ粒子の調製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、次にポリビニルアルコール(GL-03、クラレ社製)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。

この溶液を攪拌しながら窒素気流下80°Cで15時間反応を行った。

得られた粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、平均粒子径が4.0 μmでCV値は3.0%のスペーサ粒子を得た。

[0130] (スペーサ粒子の表面修飾)

得られたスペーサ粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、N-エチルアクリルアミド18重量部中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた後に、反応系に窒素ガスを導入し30°Cにて2時間攪拌を続けた。次に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。反応終了後、2μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行いスペーサ粒子SAを得た。

また、得られたスペーサ粒子SA5重量部、ジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、メタクリル酸16重量部、ラウリルアクリレート2重量部からスペーサ粒子SBを、ジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、ポリエチレングリコールメタクリレート(分子量800)18重量部を用いて同様にしてスペーサ粒子SCを得た。

[0131] (スペーサ粒子分散液の調製)

得られたスペーサ粒子を所定の粒子濃度になるように必要量をとり、表3に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた後、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去してスペーサ粒子分散液S1～S6を得た。得られたスペーサ粒子分散液のゼータ電位を、「コロイド化学IV. コロイド化学実験法(日本化学会編、東京化学同人(1996))p217」の方法で測定した。

結果を表3に示した。

[0132] (微粒子と荷電インクの調製)

(微粒子Aの合成)

4ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた100mLのセパラブルフラスコに、スチレン64mmol、ブチルアクリレート32mmol、テトラエチレングリコールアクリレート14mmol、イオン交換水36gを入れ、45分間窒素置換した後、開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0. 64mmolを加え、窒素雰囲気下で攪拌速度200rpm、60°Cで6時間重合を行った。反応終了後、100メッシュのふるいで凝集物を濾別した。

合成した微粒子は遠心分離を行い、上澄み液を捨てた後、イオン交換水で再分散させた。この操作を3回繰り返し微粒子の精製を行った後、微粒子の水分散液を凍結乾燥し、平均粒径365nm、CV値5. 0%の粉末状の微粒子Aを得た。

[0133] (微粒子Bの合成)

4ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた500mLセパラブルフラスコにスチレン320mmol、メタクリル酸フェニルジメチルスルホニアムメチル硫酸塩3. 2mmol、イオン交換水160gを入れ、45分間窒素置換した後

、開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩3. 2mmolを加え、窒素雰囲気下で攪拌速度200rpm、60°Cで6時間重合を行った。

反応終了後、微粒子Aの場合と同様にして、平均粒径216nm、CV値3. 3%の粉末状の微粒子Bを得た。

[0134] (微粒子Cの合成)

4ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた100mLセパラブルフラスコにスチレン64mmol、アクリル酸ブチル15mmol、アクリル酸6mmol、イオン交換水36gを入れ、45分間窒素置換した後、開始剤として過硫酸カリウム0. 64mmolを加え、窒素雰囲気下で攪拌速度200rpm、60°Cで6時間重合を行った。

反応終了後、微粒子Aの場合と同様にして平均粒径355nm、CV値5. 5%の粉末状の微粒子Cを得た。

[0135] (荷電インクの調整)

得られた微粒子を所定の粒子濃度になるように必要量を、表3に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させ後に、10 μ mの目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去して荷電インクE1～E5を得た。得られた荷電インクのゼータ電位を上述した方法と同じ方法で測定した。結果を表3に示した。

また、微粒子Dとしてカチオン性のポリエチレンイミンが0. 05wt%の濃度で水／2-プロパノール(重量比70／30)に分子分散(溶解)した荷電インクE6を調製した。

[0136] (基板の作製)

液晶テストパネル用の基板として、カラーフィルタ基板及びTFTアレイ基板にある段差を模した基板(TFTアレイモデル基板)を用いた。

[0137] (カラーフィルタ基板)

カラーフィルタ基板は、ガラス基板の上に通常の方法により、金属クロムからなるブラックマトリックス(幅25 μ m、縦間隔150 μ m、横間隔75 μ m、厚み0. 2 μ m)を設け、RGBの3色からなるカラーフィルタ画素(厚み1. 5 μ m)をその間に形成した。その上にオーバーコート層及びITO透明電極を設け、更にその上に、スピンドルコート法によ

つてポリイミドを含有する溶液(日産化学社製、サンエバーSE1211、表面張力( $\gamma$ ) : 26mN/m)を均一に塗布し、80°Cで乾燥した後に190°Cで1時間焼成して硬化させて配向膜を形成させた。

この際、各色画素カラーフィルタの間の間隔の差により、表面が平滑な基板(図7(b) 15(I)参照)、及び、凹部(段差(深さ)1. 3  $\mu$ m)を有する基板(図7(b) 15(II)参照)の2種類の基板を作製した。

[0138] (TFTアレイ基板)

TFTアレイ基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅からなるよる段差(幅8  $\mu$ m、厚み0. 2  $\mu$ m)を従来公知の方法で設け、その上にITO透明電極を設け、前述した方法で配向膜を形成させた(図7(b) 16(I)参照)。この際、段差が0. 005( $\mu$ m)、1. 0( $\mu$ m)の基板も作製した。

[0139] 表3に示した荷電インク、スペーサ粒子分散液、及び、基板を用いて下記の方法で液晶表示素子を作製した。

[0140] (インクジェット法による荷電インクの吐出並びにスペーサ粒子の配置)

表3に示した荷電インク、スペーサ粒子分散液、及び、基板を用いてヒーターで45°Cに加熱されたステージ上に、前述の段差を有するTFTアレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式の口径25  $\mu$ mのヘッドを搭載したインクジェット装置を用いて、カラーフィルタのブラックマトリックスに対応する段差を狙って、縦のライン1列おきに、縦のラインの上に、110  $\mu$ m間隔で荷電インクの液滴を吐出して縦110  $\mu$ m×横150  $\mu$ mピッチで配置し、乾燥させた。この時の液滴量を表3に示した。なお、この液滴の基板上での拡がりは液滴量が2pLでは20  $\mu$ m程度であった。なお、吐出の際のノズル(ヘッド面)と基板の間隔は0. 5mmとし、ダブルパルス方式を用いた。

[0141] 次いで、ヘッドをノズル口径50  $\mu$ mのものに変えて、スペーサ粒子分散液と同じ位置に吐出し、乾燥させた。得られた基板上に配置されたスペーサ粒子の散布密度は180個/mm<sup>2</sup>、平均スペーサ粒子数は3. 0個/dotであった。

ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液が、目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に残留した溶媒を除去し、150°Cに加熱されたホットプレート上に移して加熱し15分間放置して、スペーサ粒子を基板に固着させた。

[0142] (評価用液晶表示セルの作製)

上述のようにしてスペーサ粒子を配置したTFTアレイモデル基板と対向基板となるカラーフィルタ基板を、周辺をシール剤を介して貼り合わせ、シール剤を150°Cで1時間加熱して硬化させてセルギャップがスペーサの粒子径となるような空セルを作製し、次に真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口封止して液晶表示セルを作製した。

[0143] (評価)

下記の項目について評価を行い、結果を表3に示した。

[0144] (スペーサ粒子散布密度)

基板にスペーサ粒子を固着させた後に、1mm<sup>2</sup>あたりに散布されているスペーサ粒子の個数を観測し散布密度とした。

[0145] (平均スペーサ粒子数)

1mm<sup>2</sup>の範囲で1配置あたりに凝集しているスペーサ粒子の個数の平均値を平均スペーサ粒子数とした。なお、一印は凝集が認められなかったことを示す。

[0146] (スペーサ粒子配置精度)

液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を下記の基準で判定した。

○…ほとんどすべてのスペーサ粒子が遮光領域にあった。

△…一部のスペーサ粒子が遮光領域からはみだした位置にあった。

×…多くのスペーサ粒子が遮光領域からはみだした位置にあった。

[0147] (スペーサ存在範囲)

ブラックマトリックス、又は、これに対応する部分の中心から両側に等間隔で平行線を引き、この2本の平行線間に個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離をスペーサ粒子存在範囲とした。

[0148] (表示画質)

スペーサ粒子の位置を観察し、下記の基準で判定した。

○…表示領域中にスペーサ粒子が殆ど認められず、スペーサ粒子起因の光抜けがなかった。

△…表示領域中に若干のスペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。

×…スペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。

[0149] [表3]



[0150] 表3に示したように、実施例14～24では、スペーサ粒子は精度良くほとんど非表示領域に配置され、表示画質に優れていた。とりわけ、荷電インクの液量を10pL以下にした場合、及び、荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷が反対であった場合の配置精度が良かった。実施例25～26では、実施例14～24よりは配置精度等に劣るが表示画質に優れていた。

[0151] (実施例27～46、及び、比較例1～4)

(スペーサ種粒子の作製)

セパラブルフラスコ内に、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を投入し、均一に攪拌混合した。

次に、ポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールGL-03」、クラレ社製)の3重量%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水140重量部を投入した。

次いで、窒素ガス気流下、この混合水溶液を攪拌しながら80°Cで15時間重合反応を行って微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンで充分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ種粒子( $\alpha$ )を作製した。得られたスペーサ種粒子( $\alpha$ )は、平均粒子径が4.0  $\mu$ mであり、CV値が3.0%であった。また、同様にして、平均粒子径が3.0  $\mu$ mであり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\beta$ )及び平均粒子径が5.0  $\mu$ mであり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\gamma$ )を作製した。

[0152] (スペーサ粒子の作製)

得られた3種類のスペーサ種粒子を用い、スペーサ種粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部及びN-アクリルアミド18重量部中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。

次に、反応系を窒素ガスで置換し、30°Cで2時間攪拌を継続した。

次いで、反応系に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム水溶液10重量部を添加し、5時間重合反応を行った後、反応液を取り出し、3  $\mu$ mのメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。

次いで、得られた粒子をエタノール及びアセトンで充分に洗浄した後、真空乾燥器で減圧乾燥を行って、スペーサ粒子SA( $\alpha$ )、スペーサ粒子SA( $\beta$ )及びスペーサ粒子SA( $\gamma$ )を作製した。

[0153] また、スペーサ種粒子( $\alpha$ )5重量部をDMSO20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部、メタクリル酸16重量部及びラウリルアクリレート2重量部中に投入し、同様にして、スペーサ粒子SB( $\alpha$ )を作製した。

[0154] (スペーサ粒子分散液の調製)

得られた4種類のスペーサ粒子を用い、かつ、分散媒体用の溶媒として表4に示す8種類の溶媒を用い、表5に示す組成の配合物とし、この配合物をソニケータによって充分に攪拌混合して均一に分散させた後、目開き $10\mu\text{m}$ のステンレスメッシュで濾過し、凝集物を除去して、A～Lの12種類のスペーサ粒子分散液を調製した。

[0155] [表4]

溶媒の種類	沸点 (°C)	粘度 (mPa·s)	表面張力 (mN/m)	初期接触角(θ:度)			後退接触角(θr:度)		
				P11	P12	P13	P11	P12	P13
IPA(2-プロパンオール)	82	2.4	21.7	0	0	0	0	0	0
水	100	1.0	72.6	57.4	76.5	89.8	14.6	30.2	57.2
EGME(エチレングリコールモノイソヒドロキシル)	120	2.1	31.8	0	0	24.5	0	0	0
PG(プロピレングリコール)	187	56.0	38.0	5未満	31.1	42.0	0	5未満	12.5
DEGMM(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)	194	4.0	34.8	0	5.8	33.6	0	0	0
EG(エチレングリコール)	198	23.0	46.5	25.0	50.8	69.0	0	15.0	51.2
1,4-BD(1,4-ブタンジオール)	229	88.0	45.3	20.4	41.0	50.8	0	10.7	35.4
DEG(ジエチレングリコール)	245	35.0	48.5	22.7	38.8	53.5	0	13.5	32.8

(注) -1 粘度: 20°Cで測定  
 (注) -2 P11、P12およびP13: 配向膜  
 (注) -3 配向膜の表面エネルギー(mN/m)

P11	P12	P13
46.0	39.0	26.0

[0156] [表5]

スペーサ粒子分散液		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
分 散 媒 体	IPA	15	10	-	10	10	10	15	15	15	15	15	10
	水	85	-	-	-	-	-	-	15	15	15	15	40
	EGME	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PG	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
	DEGMM	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-
	EG	-	90	100	-	-	-	-	70	70	70	70	50
	1, 4-BD	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
	DEG	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-
スペーサ粒子	SA( $\alpha$ )	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-	-	0.25
	SA( $\beta$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SA( $\gamma$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SB( $\alpha$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均粒子径( $\mu m$ )	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.0
表面張力(mN/m)	35.0	38.8	46.5	33.5	32.5	37.8	38.9	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.2

(注) -1 配合単位 : g  
 (注) -2 平均粒子径 : スペーザ粒子の平均粒子径  
 (注) -3 表面張力 : スペーザ粒子分散液の表面張力

[0157] スペーサ粒子分散液、被吐出基板及び対向基板を表6(実施例27～46)及び表7(比較例1～4)に示す組み合わせとして、下記の方法で液晶表示装置を作製した。

[0158] (基板の準備)

液晶表示装置用の基板として、カラーフィルタ基板及びTFTアレイ基板に存在する段差を模したTFTアレイモデル基板を準備した。カラーフィルタ基板は、従来公知の方法により、ガラス基板の上に金属クロムからなるブラックマトリックス(幅:25 μm、縦:150 μm間隔、横:75 μm間隔、厚み:0.2 μm)を設け、赤、緑、青の3色からなるカラーフィルタ画素(厚み:1.5 μm)をその間に形成した。更に、その上にオーバーコート層及びITO透明電極を設け、その上に、スピンドルコート法によってポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE150」、日産化学社製)を均一に塗布し、150°Cで乾燥した後に230°Cで1時間焼成して硬化させ、配向膜PI2(表面エネルギー:39.0mN/m)を形成した。また、別のポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE130」、日産化学社製)を用いた配向膜PI1(表面エネルギー:46.0mN/m)、及び、更に別のポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE1211」、日産化学社製)を用いた配向膜PI3(表面エネルギー:26.0mN/m)も準備した。なお、配向膜の表面エネルギーは、表面張力が既知の有機溶剤数種の配向膜に対する初期接触角θを測定し、それらのcos θとそれら有機溶剤の表面張力との関係から臨界表面エネルギーを算出する既知の方法で求めた。

[0159] また、表面が平滑なカラーフィルタ基板(図7の15)を作製した。更に、TFTアレイモデル基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅箔からなる段差部分(幅:8 μm、高低差:5nm)を設けておいた。そして、その上にITO透明電極を設け、更に上記方法で配向膜を形成した(図7の16)。なお、段差部分の高低差を200nmにした基板も作製した。

[0160] (インクジェット装置によるスペーサ粒子の配置)

取り付けられたヒーターで45°Cに加熱されたステージ上に上述の段差を有するTFTアレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式のヘッド先端に口径50 μmのノズルを搭載したインクジェット装置にて、カラーフィルタ基板のブラックマトリックスに対応する段差部分を狙って、縦のライン1列おきに、縦のラインの上に110 μm間隔でスペーサ粒

子分散液の液滴を吐出し、縦 $110\mu\text{m}$ ×横 $150\mu\text{m}$ のピッチでスペーサ粒子を配置した。なお、吐出の際のノズル(ヘッド面)と基板との間隔は0.5mmとし、ダブルパルス方式を用いた。

次いで、ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液が目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に残留した分散媒体を除去し、スペーサ粒子を基板に固着させるために、150°Cに加熱されたホットプレート上に移して加熱し、15分放置した。なお、粘度の高いスペーサ粒子分散液については、インクジェット装置のヘッドを加温して吐出した。

#### [0161] (液晶表示装置の作製)

上述のようにしてスペーサ粒子を配置したTFTアレイモデル基板と対向基板であるカラーフィルタ基板との周辺部を、シール剤を介して貼り合わせ、シール剤を150°Cで1時間加熱することにより硬化させて、セルギャップがスペーサ粒子の粒子径となるような空セルを作製した後、この空セルに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して、液晶表示装置を作製した。

#### [0162] [性能評価]

得られた液晶表示装置の性能(1. スペーサ粒子の散布密度、2. 平均スペーサ粒子数、3. スペーサ粒子の配置精度、4. スペーサ粒子の存在範囲、5. 表示品質)を以下の方法で評価した。その結果は表6(実施例)及び表7(比較例)に示すとおりであった。

#### [0163] 1. スペーサ粒子の散布密度

1mm<sup>2</sup>あたりに散布されているスペーサ粒子の個数を測定した。

#### [0164] 2. 平均スペーサ粒子数

1mm<sup>2</sup>の範囲内で、1ドット(配置位置)あたりに凝集しているスペーサ粒子の個数を測定し、平均値を求めた。ただし、比較例1～4の液晶表示装置は、スペーサ粒子が凝集していなかったので、平均スペーサ粒子数を求めることができなかつた。

#### [0165] 3. スペーサ粒子の配置精度

基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準によりスペーサ粒子の配置精度を評

価した。

[判定基準]

○…ほとんど全てのスペーサ粒子が遮光領域に対応する領域中に配置されていた。

△…一部のスペーサ粒子が遮光領域に対応する領域中からはみ出した位置に配置されていた。

×…多くのスペーサ粒子が遮光領域に対応する領域中からはみ出した位置に配置されていた。

[0166] 4. スペーサ粒子の存在範囲

図8に示すように、遮光領域に対応する領域の中心線から両側に等間隔で2本の平行線を引き、この2本の平行線に囲まれた範囲に個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離d(μm)を1mm<sup>2</sup>の範囲内で測定した。

[0167] 5. 表示品質

液晶表示装置に所定の電圧を印加して、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良の有無を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準により表示品質を評価した。

[判定基準]

○…画素領域(表示部)に対応する領域中にスペーサ粒子はほとんど存在せず、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良は全く認められず、優れた表示品質であった。

△…画素領域(表示部)に対応する領域中にスペーサ粒子が若干存在しており、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良が若干認められた。

×…画素領域(表示部)に対応する領域中にスペーサ粒子が多数存在しており、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良が著しく認められた。

[0168] [表6]

スペーサ粒子分散液の種類	被吐出基板				対向基板				性 能 評 価 値 結 果			
	種類	配向膜の種類	段差(μm)	初期接触角θ(度)	後退接触角θ(度)	種類	段差(μm)	散布密度(個/mm <sup>2</sup> )	平均スペーサ粒子数(個/ドット)	配置精度	存在範囲(μm)	表示品質
実施例27 A	16	P1	5	32.4	10.0	15	0	180	3.0	○	25	○
実施例28 A	16	P2	5	47.5	25.8	15	0	190	3.1	○	23	○
実施例29 A	16	P3	5	54.7	42.5	15	0	175	3.0	○	20	○
実施例30 B	16	P2	5	26.9	14.4	15	0	200	3.2	○	25	○
実施例31 B	16	P3	5	35.3	33.3	15	0	190	3.1	○	24	○
実施例32 C	16	P2	5	50.8	15.0	15	0	190	3.1	○	24	○
実施例33 C	16	P3	5	69.0	51.2	15	0	180	3.0	○	21	○
実施例34 D	16	P3	5	18.4	9.7	15	0	210	3.3	○	25	○
実施例35 E	16	P3	5	18.2	5.7	15	0	190	3.1	○	25	○
実施例36 F	16	P2	5	21.4	10.2	15	0	180	3.0	○	24	○
実施例37 F	16	P3	5	25.8	18.1	15	0	200	3.4	○	23	○
実施例38 G	16	P2	5	22.2	9.8	15	0	190	3.1	○	25	○
実施例39 G	16	P3	5	24.3	20.0	15	0	180	3.0	○	24	○
実施例40 H	16	P2	5	34.5	18.2	15	0	190	3.2	○	22	○
実施例41 H	16	P3	5	47.2	42.4	15	0	175	3.0	○	23	○
実施例42 I	16	P3	5	47.2	42.4	15	0	195	3.0	○	22	○
実施例43 J	16	P3	5	47.2	42.4	15	0	220	3.6	○	21	○
実施例44 K	16	P3	5	47.2	42.4	15	0	170	2.9	○	25	○
実施例45 H	15	P3	0	47.2	42.4	16	5	180	3.1	○	25	○
実施例46 H	16	P3	200	47.2	42.4	15	0	175	3.0	○	20	○

(注) 被吐出基板の種類および対向基板の種類: 図7における符号

スペーサ粒子分散液の種類	被吐出基板				対向基板				性能評価結果			
	種類	配向膜の種類	段差 (nm)	初期接触角 $\theta$ (度)	後退接触角 $\theta_{rl}$ (度)	種類	段差 (mm)	散布密度 (個/mm <sup>2</sup> )	平均スペーサ粒子数 (個/トドラ)	配置精度	存在範囲 ( $\mu m$ )	表示品質
比較例 1	B	P1	5	17.9	5未満	15	0	200	—	×	60	×
比較例 2	D	P1	5	24.2	5未満	15	0	185	—	×	68	×
比較例 3	L	P1	5	33.4	5未満	15	0	185	—	×	44	×
比較例 4	H	P1	5	28.5	5未満	15	0	190	—	×	48	×

(注) 被吐出基板の種類および対向基板の種類：図 7における符号

[0170] 表6から明らかなように、本発明の製造方法による実施例27ー46の液晶表示装置は、いずれもスペーサ粒子の散布密度、平均スペーサ粒子数、スペーサ粒子の配置精度、スペーサ粒子の存在範囲及び表示品質の全てについて優れていた。

[0171] これに対し、表7から明らかなように、スペーサ粒子分散液の被吐出基板に対する後退接觸角( $\theta_r$ )が5度未満であった比較例1ー4の液晶表示装置は、スペーサ粒子が凝集していなかったので、平均スペーサ粒子数を求めることができず、かつ、スペーサ粒子の配置精度が悪く、スペーサ粒子の存在範囲も広かつたため、表示品質が悪かつた。

[0172] (実施例47ー58、及び、比較例5)

(スペーサ種粒子の作製)

セパラブルプラスコ内に、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を投入し、均一に攪拌混合した。

次に、ポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールGL-03」、クラレ社製)の3重量%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水140重量部を投入した。

次いで、窒素ガス気流下、この混合水溶液を攪拌しながら80°Cで15時間重合反応を行って微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンで充分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ種粒子( $\alpha$ )を作製した。得られたスペーサ種粒子( $\alpha$ )は、平均粒子径が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、CV値が3.0%であった。また、同様にして、平均粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\beta$ )及び平均粒子径が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\gamma$ )を作製した。

[0173] (スペーサ粒子の作製)

得られた3種類のスペーサ種粒子を用い、スペーサ種粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部及びN-アクリルアミド18重量部中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。

次に、反応系を窒素ガスで置換し、30°Cで2時間攪拌を継続した。

次いで、反応系に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム水溶液10重量部を添加し、5時間重合反応を行った後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。

次いで、得られた粒子をエタノール及びアセトンで充分に洗浄した後、真空乾燥器で減圧乾燥を行って、スペーサ粒子SA(α)、スペーサ粒子SA(β)及びスペーサ粒子SA(γ)を作製した。

[0174] また、スペーサ種粒子(β)5重量部をDMSO20重量部、ヒドロキシメチルメタクリート2重量部、メタクリル酸16重量部及びラウリルアクリレート2重量部中に投入し、同様にして、スペーサ粒子SB(β)を作製した。

[0175] (スペーサ粒子分散液の調製)

得られたスペーサ粒子SA及びSBを用い、表8に示す組成の配合物とし、この配合物をソニケータによって充分に攪拌混合して均一に分散させた後、目開き10μmのステンレスメッシュで濾過し、凝集物を除去して、A～Gの7種類のスペーサ粒子分散液を調製した。

[0176] [表8]

スペーサ粒子分散液	A	B	C	D	E	F	G
SA ( $\alpha$ )	-	0.50	0.50	0.50	-	-	-
SA ( $\beta$ )	0.15	-	-	-	-	-	0.15
SA ( $\tau$ )	-	-	-	-	0.50	-	-
SB ( $\beta$ )	-	-	-	-	-	0.15	-
分散媒体	イソプロピルアルコール	14.5	14.5	15.0	15.0	14.5	14.8
イオノン交換水	エチレングリコール	0.5	0.5	4.0	8.5	0.5	0.2
スペーサ粒子の平均粒子径 ( $\mu m$ )	85.0	85.0	45.0	-	85.0	85.0	85.0
分散液の表面張力 ( $mN/m$ )	3.0	4.0	4.0	4.0	5.0	3.0	3.0
	35.0	35.0	32.0	31.0	35.0	35.0	35.0

(注) - 1 配合単位：重量部  
 (注) - 2 分散液：スペーサ粒子分散液

[0177] スペーサ粒子分散液、被吐出基板及び対向基板を表9に示す組み合わせとして、下記の方法で液晶表示セルを作製した。

[0178] (基板の準備)

図7は実施例で用いた基板を示す模式図であり、(a)は上から見た場合を示し、(b)は横から見た場合を示す。

[0179] 液晶表示セル用の基板として、カラーフィルタ基板及びTFTアレイ基板に存在する段差を模したTFTアレイモデル基板を準備した。

カラーフィルタ基板は、従来公知の方法により、ガラス基板の上に金属クロムからなるブラックマトリックス(幅:25  $\mu m$ 、縦:150  $\mu m$ 間隔、横:75  $\mu m$ 間隔、厚み:0.2  $\mu m$

)を設け、赤、緑、青の3色からなるカラーフィルタ画素(厚み:1.5 μm)をその間に形成した。更に、その上にオーバーコート層及びITO透明電極を設け、その上に、スピンドルコート法によってポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE7492」、日産化学社製)を均一に塗布し、150°Cで乾燥した後に230°Cで1時間焼成して硬化させ、配向膜PI1(表面エネルギー:36mN/m)を形成した。また、別のポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE1211」、日産化学社製)を用いた配向膜PI2(表面エネルギー:26mN/m)、及び、更に別のポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバーSE130」、日産化学社製)を用いた配向膜PI3(表面エネルギー:46mN/m)も準備した。なお、配向膜の表面エネルギーは、表面張力が既知の有機溶媒数種の配向膜に対する接触角θを測定し、それらのcosθとそれら有機溶媒の表面張力との関係から臨界表面エネルギーを算出する既知の方法で求めた。

- [0180] また、各色画素カラーフィルタの間の間隔の差により、表面が平滑な基板(図7の15(I))及び段差部分として凹部(深さ:1.3 μm)を有する基板(図7の15(II))の2種類の基板を作製した。更に、TFTアレイモデル基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅箔からなる段差部分(幅:8 μm、厚み:0.2 μm)を設けておいた。そして、銅箔の上にITO透明電極を設け、更に上述した方法で配向膜を形成した(図7の16)。なお、段差部分の高低差を0.005(μm)、1.0(μm)にした基板も作製した。

[0181] (インクジェット装置によるスペーサ粒子の配置)

取り付けられたヒーターで45°Cに加熱されたステージ上に上述の段差を有するTFTアレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式のヘッド先端に口径50 μmのノズルを搭載したインクジェット装置にて、カラーフィルタ基板のブラックマトリックスに対応する段差部分を狙って、縦のライン1列おきに、縦のラインの上に110 μm間隔でスペーサ粒子分散液の液滴を吐出し、縦110 μm×横150 μmのピッチでスペーサ粒子を配置した。なお、吐出の際のノズル(ヘッド面)と基板との間隔は0.5mmとし、ダブルバルス方式を用いた。このようにして配置したスペーサ粒子の散布密度は200個/mm<sup>2</sup>であった。ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液が目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に残留した分散媒体を除去し、スペーサ粒子を基板に固

着させるために、150°Cに加熱されたホットプレート上に移して加熱し、15分放置した。

[0182] (液晶表示セルの作製)

スペーサ粒子を配置したTFTアレイモデル基板と対向基板であるカラーフィルタ基板との周辺部をシール剤を介して貼り合わせ、シール剤を150°Cで1時間加熱することにより硬化させて、セルギャップがスペーサ粒子の粒子径となるような空セルを作製した後、この空セルに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して、液晶表示セルを作製した。

[0183] (性能評価)

得られた液晶表示セルの性能(1. スペーサ粒子の配置精度、2. スペーサ粒子の存在範囲、3. 表示品質)を以下の方法で評価した。その結果は表9に示すとおりであった。

[0184] 1. スペーサ粒子の配置精度

基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準によりスペーサ粒子の配置精度を評価した。

[判定基準]

○…ほとんど全てのスペーサ粒子が遮光領域中に配置されていた。

△…一部のスペーサ粒子が遮光領域中からはみ出した位置に配置されていた。

×…多くのスペーサ粒子が遮光領域中からはみ出した位置に配置されていた。

[0185] 2. スペーサ粒子の存在範囲

図8は、スペーサ粒子の存在範囲の評価方法を示す模式図である。図8に示すように、遮光領域の中心線から両側に等間隔で2本の平行線を引き、この2本の平行線に囲まれた範囲に個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離d( $\mu m$ )を $1mm^2$ の範囲内で計測した。

[0186] 3. 表示品質

液晶表示セルに所定の電圧を印加して、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良の有無を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準により表示品質を評価した。

## [判定基準]

○…・画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子はほとんど存在せず、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良は全く認められず、優れた表示品質であった。

△…・画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子が若干存在しており、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良が若干認められた。

×…・画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子が多数存在しており、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良が著しく認められた。

[0187] [表9]

	スペーサ粒子分散液の種類	スペーサ粒子		被吐出基板			対向基板			性能評価結果		
		種類	平均粒子径(μm)	種類	配向膜の種類	配向膜SE(mN/m)	段差の高さ(μm)	種類	段差の高さ(μm)	①配置精度	②存在範囲(μm)	③表示品質
実施例47	A	SA(β)	3.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	20	○
実施例48	B	SA(α)	4.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	21	○
実施例49	C	SA(α)	4.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	23	○
実施例50	D	SA(α)	4.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	25	○
実施例51	E	SA(τ)	5.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	25	○
実施例52	A	SA(β)	3.0	16	P12	26	0.005	15(1)	0	○	24	○
実施例53	C	SA(α)	4.0	16	P12	26	0.005	15(1)	0	○	20	○
実施例54	D	SA(α)	4.0	16	P12	26	0.005	15(1)	0	○	22	○
実施例55	A	SA(β)	3.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	22	○
実施例56	A	SA(β)	3.0	15(1)	P11	36	-1.3	16	0.005	○	17	○
実施例57	F	SB(β)	3.0	16	P11	36	0.005	15(1)	0	○	18	○
実施例58	G	SA(β)	3.0	16	P13	46	0.005	15(1)	0	○	21	○
比較例5	D	SA(α)	4.0	16	P13	46	0.005	15(1)	0	△	32	△
							x	60	x			

(注) -1 被吐出基板の種類および対向基板の種類：図7における符号  
 (注) -2 配向膜のSE：配向膜の表面エネルギー  
 (注) -3 ①配置精度および②存在範囲：①スペーサ粒子の配置精度および②スペーサ粒子の存在範囲

[0188] 表9から明らかなように、本発明の製造方法による実施例47ー58の液晶表示セルは、いずれもスペーサ粒子の配置精度、スペーサ粒子の存在範囲及び表示品質の全てについて優れていた。

[0189] これに対し、被吐出基板の配向膜の表面エネルギーが45mN/mを超えていた比較例5の液晶表示セルは、いずれもスペーサ粒子の配置精度が悪く、スペーサ粒子の存在範囲が広く、表示品質が悪かった。

[0190] (実施例59ー69、及び、比較例6ー7)  
(スペーサ種粒子の作製)

セパラブルフラスコ内に、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を投入し、均一に攪拌混合した。

次に、ポリビニルアルコール(商品名「クラレポバールGL-03」、クラレ社製)の3重量%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水140重量部を投入した。

次いで、窒素ガス気流下、この混合水溶液を攪拌しながら80°Cで15時間重合反応を行って微粒子を得た。

得られた微粒子を熱水及びアセトンで充分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ種粒子( $\alpha$ )を作製した。得られたスペーサ種粒子( $\alpha$ )は、平均粒子径が $4.0\mu m$ であり、CV値が3.0%であった。また、同様にして、平均粒子径が $3.0\mu m$ であり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\beta$ )及び平均粒子径が $5.0\mu m$ であり、CV値が3.0%であるスペーサ種粒子( $\gamma$ )を作製した。

[0191] (スペーサ粒子の作製)

得られた3種類のスペーサ種粒子を用い、スペーサ種粒子5重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)20重量部、ヒドロキシメチルメタクリレート2重量部及びN-アクリラミド18重量部中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。

次に、反応系を窒素ガスで置換し、30°Cで2時間攪拌を継続した。

次いで、反応系に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム水溶液10重量部を添加し、5時間重合反応を行った後、反応液を取り出し、

$3\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。

次いで、得られた粒子をエタノール及びアセトンで充分に洗浄した後、真空乾燥器で減圧乾燥を行って、スペーサ粒子SA(α)、(β)及び(γ)を作製した。

[0192] また、スペーサ種粒子(β)5重量部をDMSO20重量部、ヒドロキシメチルメタクリート2重量部、メタクリル酸16重量部及びラウリルアクリレート2重量部中に投入し、同様にして、スペーサ粒子SB(β)を作製した。

[0193] (スペーサ粒子分散液の調製)

得られたスペーサ粒子SA及びSBを用い、表10に示す組成の配合物とし、この配合物をソニケータによって充分に攪拌混合して均一に分散させた後、目開き $10\mu\text{m}$ のステンレスメッシュで濾過し、凝集物を除去して、A～Fの6種類のスペーサ粒子分散液を調製した。

[0194] [表10]

スペーサ粒子分散液		A	B	C	D	E	F
スペーサ粒子	SA(α)	—	0.50	0.50	0.50	—	—
	SA(β)	0.15	—	—	—	—	—
	SA(γ)	—	—	—	—	0.50	—
	SB(β)	—	—	—	—	—	0.15
分散媒体	イソプロピルアルコール	14.5	14.5	15.0	15.0	14.5	14.5
	エチレングリコール	0.5	0.5	40.0	85.0	0.5	0.5
	イオン交換水	85.0	85.0	45.0	—	85.0	85.0
スペーサ粒子の平均粒子径( $\mu\text{m}$ )		3.0	4.0	4.0	4.0	5.0	3.0
分散液の表面張力(mN/m)		35.0	35.0	32.0	31.0	35.0	35.0
分散液の基板に対する接触角(度)		47	47	38	35	47	47

(注) -1 配合単位:重量部

(注) -2 分散液:スペーサ粒子分散液

[0195] スペーサ粒子分散液、被吐出基板、対向基板及びスペーサ粒子分散液の液滴の吐出間隔(ピッチ)を表11に示す組み合わせとして、下記の方法で液晶表示セルを作製した。

## [0196] (基板の準備)

液晶表示セル用の基板として、カラーフィルタ基板及びTFTアレイ基板に存在する段差を模したTFTアレイモデル基板を準備した。

カラーフィルタ基板は、従来公知の方法により、ガラス基板の上に金属クロムからなるブラックマトリックス(幅:  $15 \mu m$ 、縦:  $150 \mu m$  間隔、横:  $75 \mu m$  間隔、厚み:  $0.2 \mu m$ )を設け、赤、緑、青の3色からなるカラーフィルタ画素(厚み:  $1.5 \mu m$ )をその間に形成した。

更に、その上にオーバーコート層及びITO透明電極を設け、その上に、スピンドルコート法によってポリイミド樹脂溶液(商品名「サンエバー150」、日産化学社製)を均一に塗布し、 $150^{\circ}C$ で乾燥した後に $230^{\circ}C$ で1時間焼成して硬化させ、配向膜を形成した。

なお、カラーフィルタの幅により表面が平滑な基板(図7の15(I))及び段差部分として凹部(深さ:  $1.3 \mu m$ )を有する基板(図7の15(II))の2種類の基板を作製した。また、TFTアレイモデル基板は、ガラス基板上にカラーフィルタ基板のブラックマトリックスに相対する位置に銅箔からなる段差部分(幅:  $4 \mu m$ 、厚み:  $0.2 \mu m$ )を設けておいた。そして、銅箔の上にITO透明電極を設け、更に配向膜を形成した。なお、段差部分の高低差を $0.005(\mu m)$ 、 $1.0(\mu m)$ にした基板も作製した。

## [0197] (インクジェット装置によるスペーサ粒子の配置)

取り付けられたヒーターで $45^{\circ}C$ に加熱されたステージ上に、上述の段差を有するTFTアレイモデル基板を載せ、ピエゾ方式のヘッド先端に口径 $50 \mu m$ のノズルを搭載したインクジェット装置にて、カラーフィルタ基板のブラックマトリックスに対応する段差部分を狙って、縦のライン1列おきに、縦のラインの上に $110 \mu m$ 間隔でスペーサ粒子分散液の液滴を吐出し、縦 $110 \mu m \times$ 横 $150 \mu m$ のピッチでスペーサ粒子を配置した。なお、吐出の際のノズル(ヘッド面)と基板との間隔は $0.5mm$ とし、ダブルパルス方式を用いた。このようにして配置したスペーサ粒子の散布密度は $200\text{個}/mm^2$ であった。ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液が目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に残留した分散媒体を除去し、スペーサ粒子を基板に固定させるために、 $150^{\circ}C$ に加熱されたホットプレート上に移して加熱し、15分放置し

た。

[0198] (液晶表示セルの作製)

上述のようにしてスペーサ粒子を配置したTFTアレイモデル基板と対向基板であるカラーフィルタ基板との周辺部を、シール剤を介して貼り合わせ、シール剤を150°Cで1時間加熱することにより硬化させて、セルギャップがスペーサ粒子の粒子径となるような空セルを作製した後、この空セルに真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口を封止して、液晶表示セルを作製した。

[0199] [性能評価]

得られた液晶表示セルの性能(1. スペーサ粒子の配置精度、2. スペーサ粒子の存在範囲、3. 表示品質)を以下の方法で評価した。その結果は表11に示す通りであった。

[0200] 1. スペーサ粒子の配置精度

基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準によりスペーサ粒子の配置精度を評価した。

- …ほとんど全てのスペーサ粒子が遮光領域中に配置されていた。
- △…一部のスペーサ粒子が遮光領域中からはみ出した位置に配置されていた。
- ×…多くのスペーサ粒子が遮光領域中からはみ出した位置に配置されていた。

[0201] 2. スペーサ粒子の存在範囲

図8に示すように、遮光領域の中心線から両側に等間隔で2本の平行線を引き、この2本の平行線に囲まれた範囲に個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離d( $\mu m$ )を $1mm^2$ の範囲内で計測した。

[0202] 3. 表示品質

液晶表示セルに所定の電圧を印加して、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良の有無を電子顕微鏡で観察し、下記判定基準により表示品質を評価した。

- …画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子はほとんど存在せず、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良は全く認められず、優れた表示品質であった。
- △…画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子が若干存在しており、スペーサ粒子に

起因する光抜け等の表示不良が若干認められた。

×…画素領域(表示部分)中にスペーサ粒子が多数存在しており、スペーサ粒子に起因する光抜け等の表示不良が著しく認められた。

[0203] [表11]

スペーサ粒子分粒濃度の種類	スペーサ粒子		被吐出基板		対向基板		液晶の吐出間隔		性能評価結果			
	種類	平均粒子径(μm)	種類	段差の高さ差(μm)	種類	段差の高さ差(μm)	縦(μm)	横(μm)	①配置精度	②存在範囲(μm)	③表示品質	
実施例 59	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	13	○
実施例 60	B	SA ( $\alpha$ )	4. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	14	○
実施例 61	C	SA ( $\alpha$ )	4. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	15	○
実施例 62	D	SA ( $\alpha$ )	4. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	14	○
実施例 63	E	SA ( $\gamma$ )	5. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	15	○
実施例 64	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	1. 0	15(1)	0	110	150	○	14	○
実施例 65	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	15(1)	-1. 3	16	0. 005	110	150	○	15	○
実施例 66	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 2	15(1)	-1. 3	110	150	○	14	○
実施例 67	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 2	15(1)	0	150	150	○	13	○
実施例 68	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 2	15(1)	0	150	110	○	14	○
実施例 69	F	SB ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 2	15(1)	0	110	150	○	14	○
比較例 6	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	15(1)	0	16	0. 2	110	150	×	19	△
比較例 7	A	SA ( $\beta$ )	3. 0	16	0. 005	15(1)	0	110	150	×	23	×

(注) - 1 被吐出基板の種類および対向基板の種類：図7における符号  
 (注) - 2 ①配置精度および②存在範囲：①スペーサ粒子の配置精度および②スペーサ粒子の存在範囲

[0204] 表11から明らかなように、本発明の製造方法による実施例59ー69の液晶表示セル

は、いずれもスペーサ粒子の配置精度、スペーサ粒子の存在範囲及び表示品質の全てについて優れていた。

- [0205] これに対し、被吐出基板に段差部分が存在せず、対向基板のみに段差部分が存在した比較例6の液晶表示セルは、スペーサ粒子の配置精度が悪く、スペーサ粒子の存在範囲が広く、表示品質が劣っていた。また、被吐出基板の段差部分の高低差 | B | が $0.01\mu m$ 未満であり、対向基板に段差部分が存在しなかった比較例7の液晶表示セルは、スペーサ粒子の配置精度が悪く、スペーサ粒子の存在範囲が極めて広く、表示品質が悪かった。

### 産業上の利用可能性

- [0206] 本発明によれば、インクジェット装置を用いてスペーサ粒子を液晶表示装置用基板の遮光領域(非表示部分)又は遮光領域に相当する領域中に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる液晶表示装置の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0207] [図1]液晶表示装置の一例を示す断面図である。

[図2]インクジェット装置のノズルからの液滴の吐出状態を示す模式図であり、(a)はメニスカスが軸対称でない場合を示し、(b)はメニスカスが軸対称である場合を示す。

[図3]段差部分の例を示す断面図である。

[図4]乾燥過程を横から見た状態を示す模式図であり、(a)は段差部分がない場合を示し、(b)は段差部分がある場合を示す。

[図5]乾燥過程を上から見た状態を示す模式図であり、(a)は段差部分がない場合を示し、(b)は段差部分がある場合を示す。

[図6]段差部分にスペーサ粒子が残留した状態を示す模式図であり、(a)はスペーサ粒子が凸部に残留した状態を示し、(b)はスペーサ粒子が凹部に残留した状態を示す。

[図7]実施例で用いた基板を示す模式図であり、(a)は上から見た場合を示し、(b)は横から見た場合を示す。

[図8]スペーサ粒子の存在範囲の評価方法を示す模式図である。

### 符号の説明

[0208] 1 透明(ガラス)基板

2 偏光板

3 透明電極

4 カラーフィルタ

5 ブラックマトリックス

6 オーバーコート

7 液晶

8 スペーサ粒子

9 配向膜

10 シール剤

11 メニスカス

12 スペーサ粒子分散液

13 着弾したスペーサ粒子分散液液滴

14 静電的相互作用によりスペーサ粒子が集まる部位

15、15(I)、15(II) カラーフィルタ基板

16、16(I) TFTアレイモデル基板

B 段差部分の高さ

d 個数で95%以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離

## 請求の範囲

- [1] 一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とかなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、  
前記スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子に帯電処理が施されており、かつ、前記基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部が前記スペーサ粒子と相対的に反対電荷に帯電させられている  
ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。
- [2] 基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域に帯電させることができ可能な材料からなる配線材料が存在することを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置の製造方法。
- [3] 帯電させることができ可能な材料からなる配線材料を、帯電処理されたスペーサ粒子と反対電荷に帯電させることを特徴とする請求項2記載の液晶表示装置の製造方法。
- [4] 荷電物質を溶解、又は、粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の荷電物質を分散させた荷電インクを、インクジェット方式で、遮光領域又は遮光領域に相当する領域に吐出し乾燥させ、次いで、帯電処理が施されたスペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を、前記荷電インクを吐出し乾燥させた位置を含むように着弾させることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置の製造方法。
- [5] 荷電インクをインクジェット方式で吐出する際、1回の吐出で吐出される荷電インクの液量を $10\text{pL}$ 以下にすることを特徴とする請求項4記載の液晶表示装置の製造方法。
- [6] 荷電インクの電荷と帯電処理が施されたスペーサ粒子の電荷とが反対であることを特徴とする請求項4又は5記載の液晶表示装置の製造方法。
- [7] 一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とか

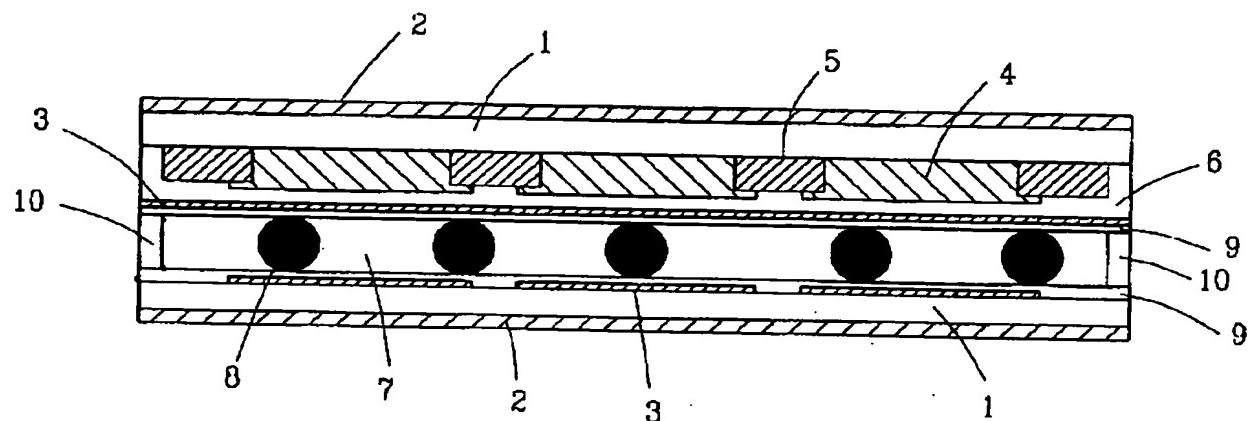
らなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、

前記スペーサ粒子分散液の前記スペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上であることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

- [8] スペーサ粒子分散液が少なくとも1種類の有機溶剤を含有するスペーサ粒子分散液であって、前記有機溶剤の中で最も沸点の高い有機溶剤のスペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角( $\theta_r$ )が5度以上であることを特徴とする請求項7記載の液晶表示装置の製造方法。
- [9] 少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に低エネルギー表面を有する箇所を形成することを特徴とする請求項7又は8記載の液晶表示装置の製造方法。
- [10] 一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とかなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、  
少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、前記スペーサ粒子分散液の液滴を乾燥して前記スペーサ粒子を前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に留める  
ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

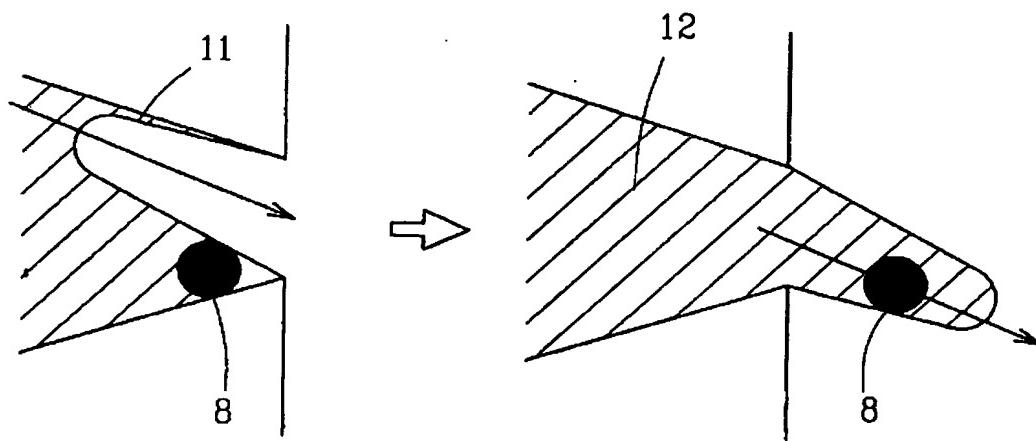
- [11] 低エネルギー表面を有する箇所の表面エネルギーが45mN/m以下であることを特徴とする請求項10記載の液晶表示装置の製造方法。
- [12] 低エネルギー表面を有する箇所が配向膜によって形成されていることを特徴とする請求項10又は11記載の液晶表示装置の製造方法。
- [13] 一定のパターンに従って配列された画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とかなる液晶表示装置において、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を分散させたスペーサ粒子分散液を吐出し、画素が形成されている方の基板の遮光領域、又は、画素が形成されていない方の基板の遮光領域に相当する領域にスペーサ粒子を配置した基板と、スペーサ粒子を配置していない基板とを、前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域に配置されたスペーサ粒子を介して対向させた液晶表示装置の製造方法であって、  
少なくとも一方の基板の遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥させて、前記スペーサ粒子を前記遮光領域に相当する領域中に留めることを特徴とする液晶表示装置の製造方法。
- [14] スペーサ粒子の粒子径をD(μm)、段差部分の高低差をB(μm)としたときに、スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させる段差部分の高低差が、 $0.01 < |B| < 0.95D$ の範囲内にあることを特徴とする請求項13記載の液晶表示装置の製造方法。

[図1]

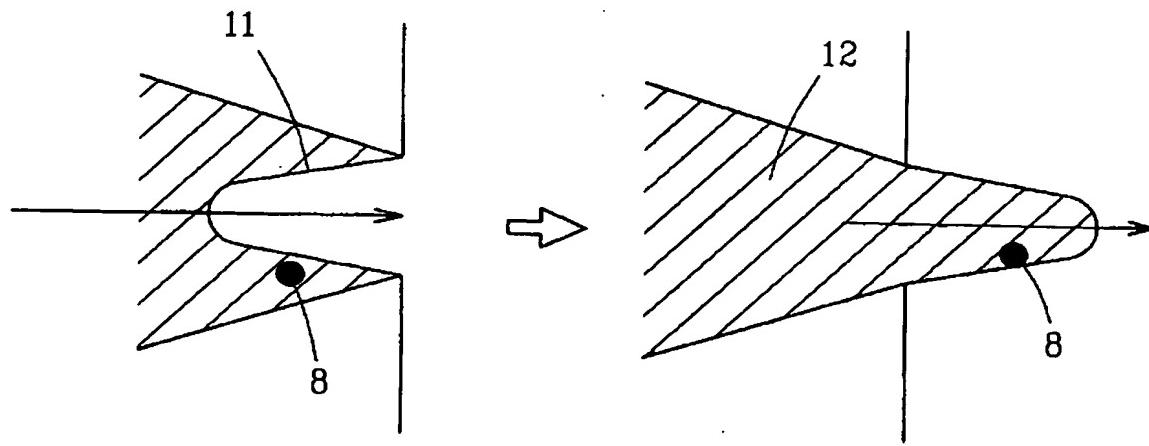


[図2]

(a)

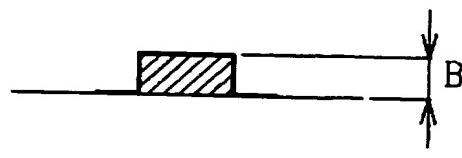


(b)

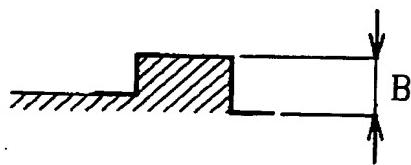


[図3]

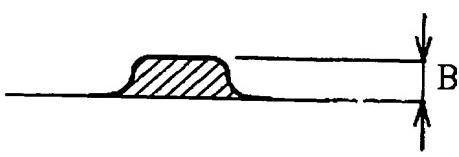
(a)



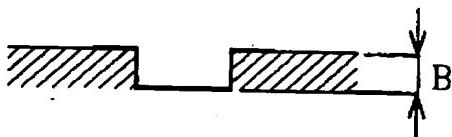
(b)



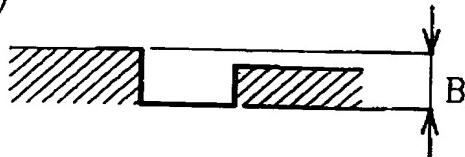
(c)



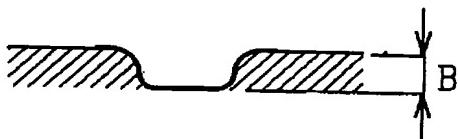
(d)



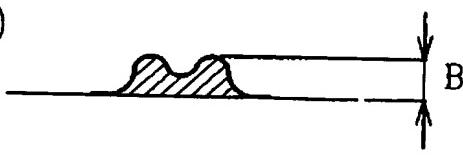
(e)



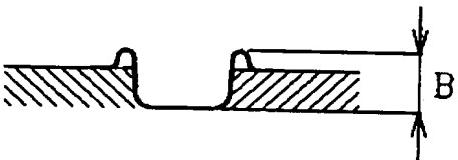
(f)



(g)

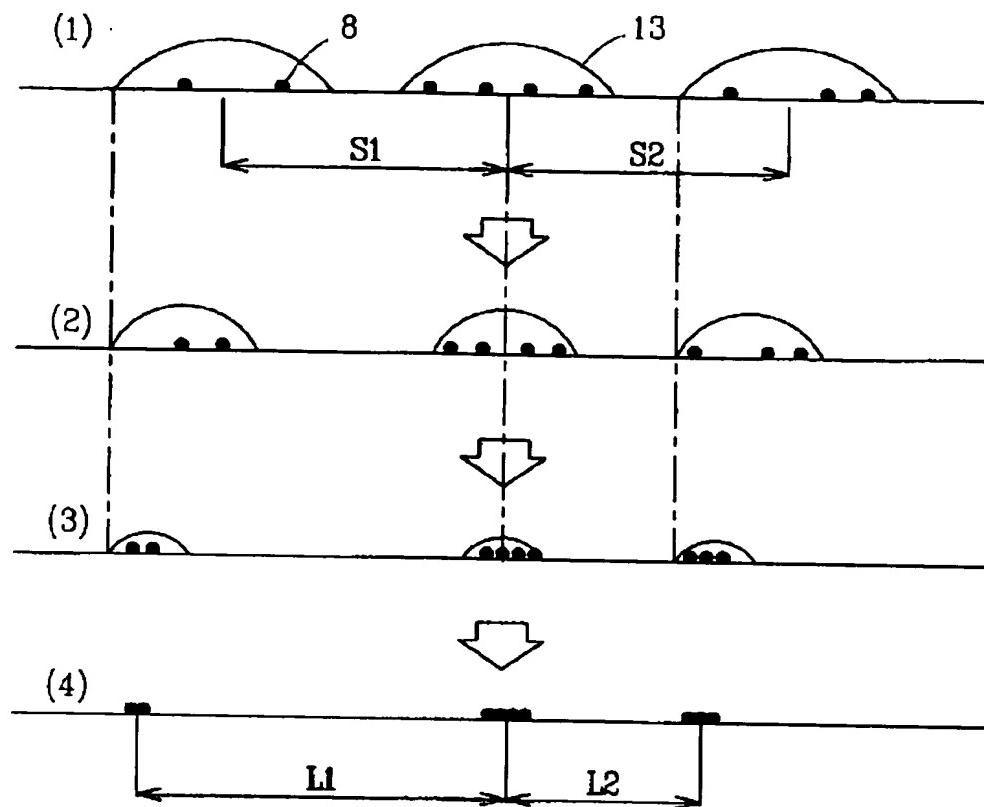


(h)

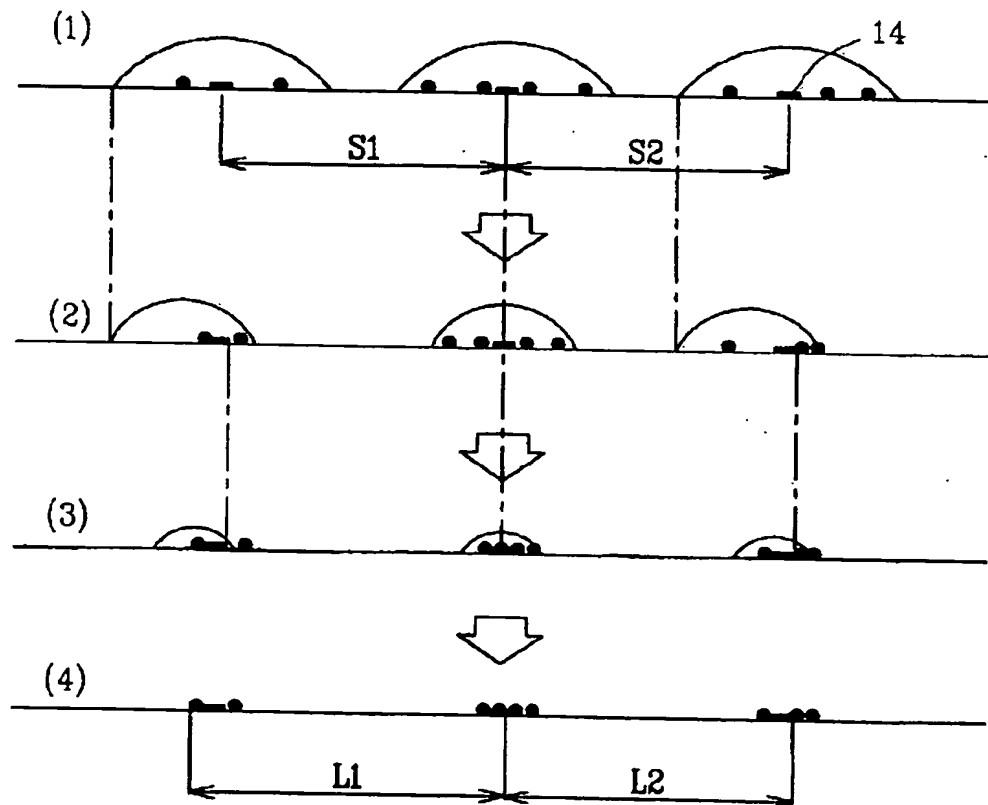


[図4]

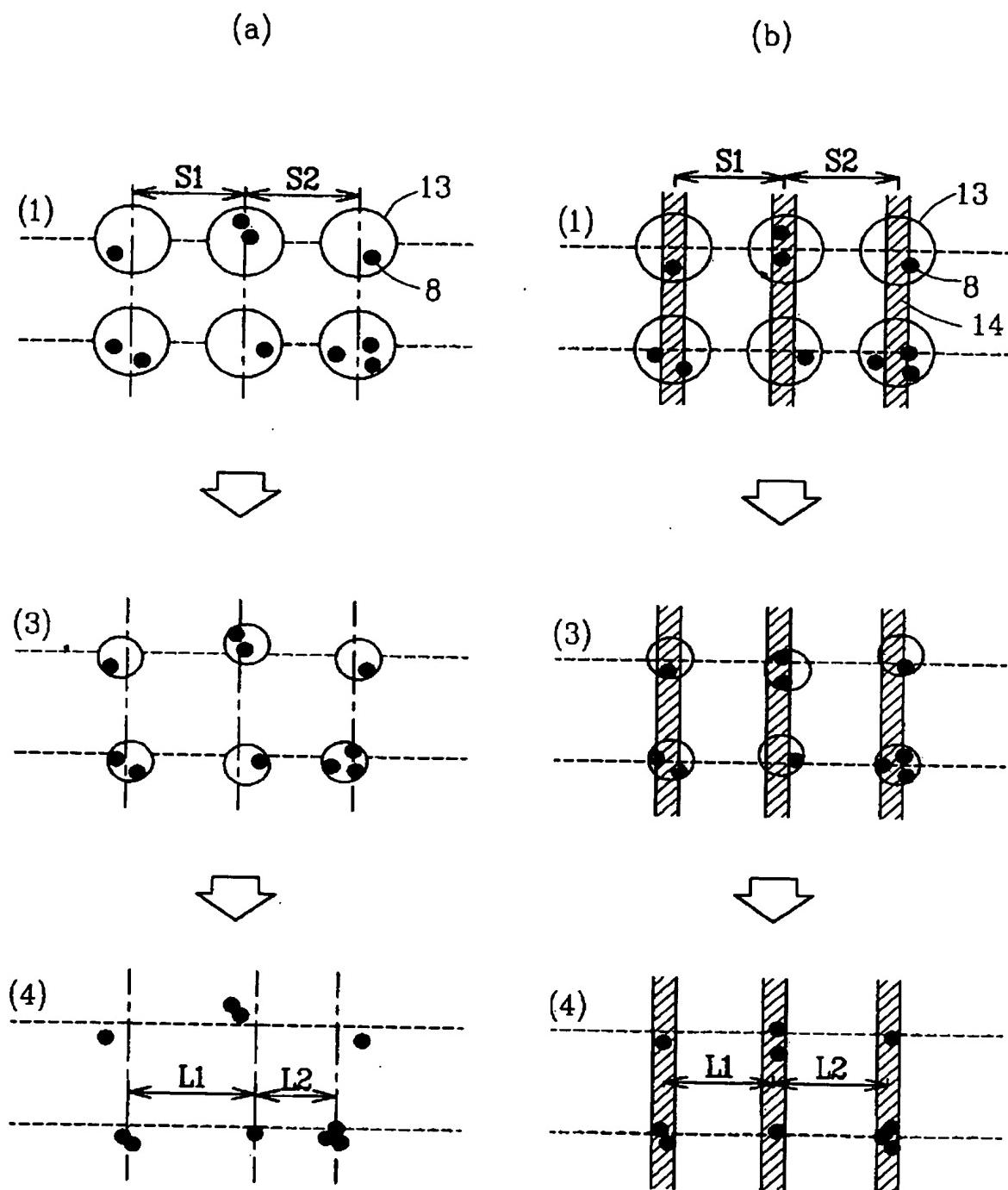
(a)



(b)

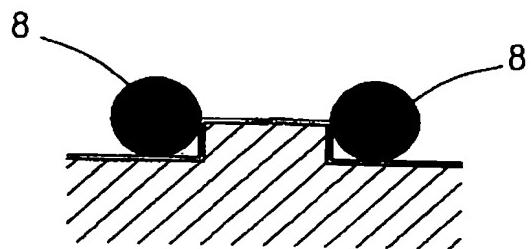


[図5]

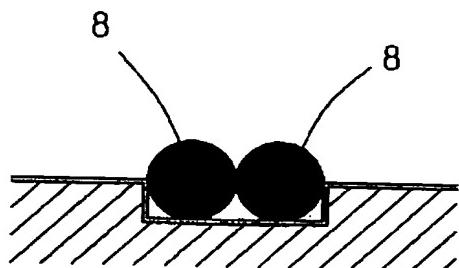


[図6]

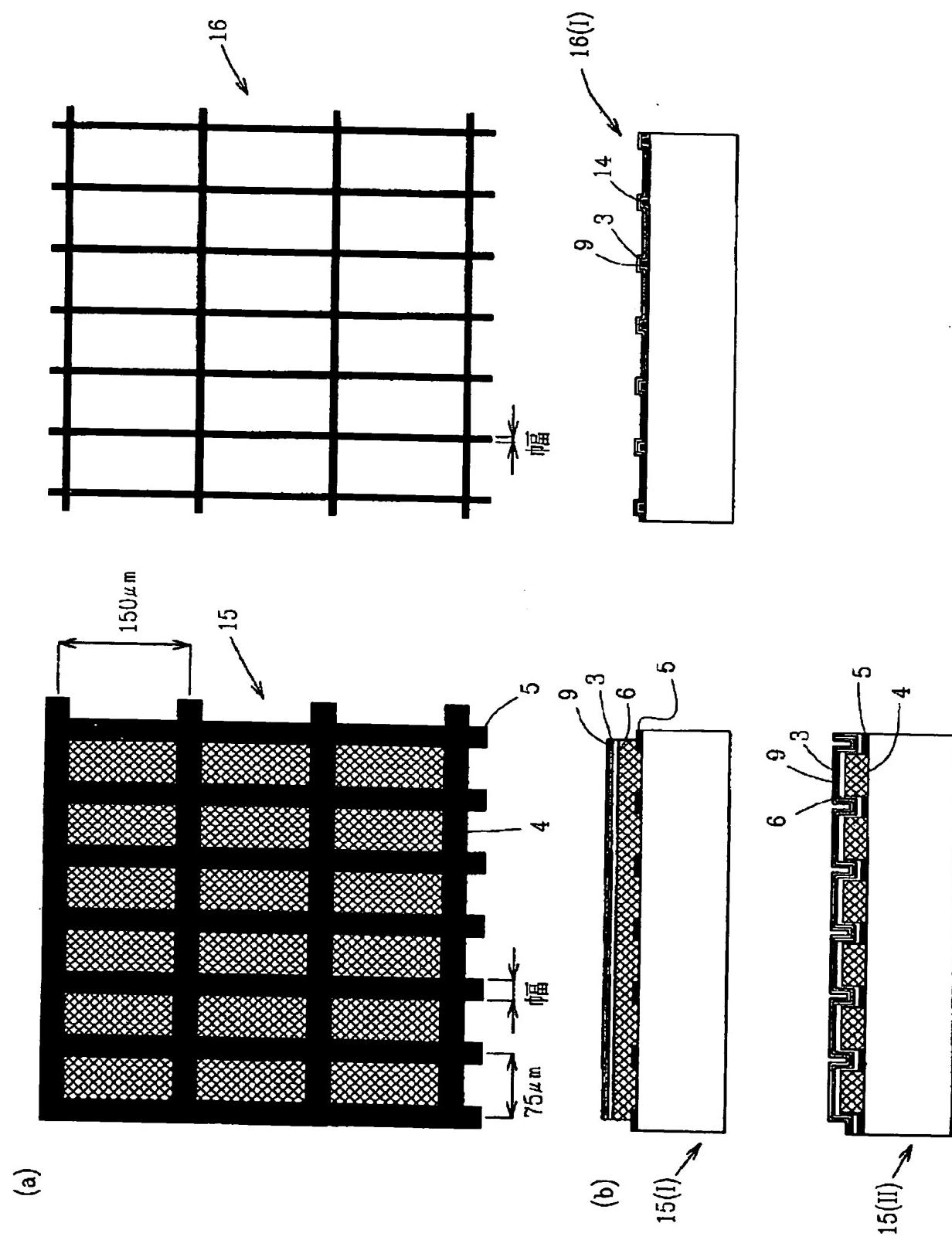
(a)



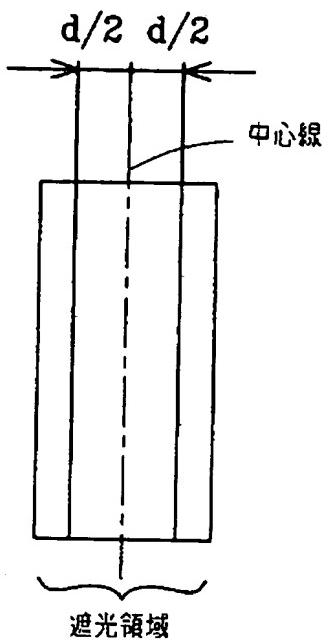
(b)



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/008325

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-24083 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 9-105946 A (Toshiba Corp.), 22 April, 1997 (22.04.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 11-7028 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 November, 2004 (08.11.04)

Date of mailing of the international search report  
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008325

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-235188 A (Hitachi, Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2001-188235 A (Seiko Epson Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2004/008325**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of claim 1 (and claims dependent on claim 1) relates to a matter that "the spacer particles in the spacer particles-dispersed liquid have been subjected charging processing and the black matrix of the substrate or the area equivalent to the black matrix is entirely or partially charged to an opposite charge relatively to the spacer particles."

Moreover, the technical feature of claim 7 (and claims dependent on claim 7) relates to a matter that "the sweepback contact angle of the spacer particles-dispersed liquid with respect to the substrate to which the spacer particles-dispersed liquid is discharged is not smaller than 5 degrees."

(Continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-6

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/008325

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Moreover, the technical feature of claim 10 (and claims dependent on claim 10) relates to a matter that "drops of the spacer particles-dispersed liquid are made to arrive at the portion having a low-energy surface formed in the black matrix or an area equivalent to the black matrix of at least one substrate and the drops of the spacer particles-dispersed liquid are dried so as to remain in the black matrix or the area equivalent to the black matrix."

Moreover, the technical feature of claim 13 (and claims dependent on claim 13) relates to a matter that "drops of the spacer particles-dispersed liquid are made to arrive at the portion including a stepped portion formed in an area equivalent to the black matrix of at least one substrate and dried so as to remain in the area equivalent to the black matrix."

As has been described above, the inventions of claim 1 (and claims dependent on claim 1), claim 7 (and claims dependent on claim 7), claim 10 (and claims referring to claim 10), and claim 13 (and claims dependent on claim 13) have different technical features.

That is, claims 1-14 are divided into four groups of inventions having different technical features and there exists no technical feature common to all of claims 1-14.

Consequently, claims 1-14 do not satisfy the requirement of unity of invention.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008325

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G02F1/1339

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-24083 A (旭硝子株式会社) 1999.01.29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-105946 A (株式会社東芝) 1997.04.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-7028 A (旭硝子株式会社) 1999.01.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

藤田 都志行

2X 3014

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2000-235188 A (株式会社日立製作所) 2000. 08. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-188235 A (セイコーホーリー株式会社) 2001. 07. 10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1（及びその従属の範囲）の技術的特徴は、「前記スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子に帯電処理が施されており、かつ、前記基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域の全部又は一部が前記スペーサ粒子と相対的に反対電荷に帯電させられている」という事項である。

また、請求の範囲7（及びその従属の範囲）の技術的特徴は、「前記スペーサ粒子分散液中の前記スペーサ粒子分散液が吐出される基板に対しての後退接触角が5度以上である」という事項である。

（特別ページに続く）

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-6

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

また、請求の範囲10（及びその従属の範囲）の技術的特徴は、「少なくとも一方の基板の遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に形成された低エネルギー表面を有する箇所に前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、前記スペーサ粒子分散液の液滴を乾燥して前記スペーサ粒子を前記遮光領域又は遮光領域に相当する領域中に留める」という事項である。

また、請求の範囲13（及びその従属の範囲）の技術的特徴は、「少なくとも一方の基板の遮光領域に相当する領域中に形成された段差部分を含むように前記スペーサ粒子分散液の液滴を着弾させ、乾燥させて、前記スペーサ粒子を前記遮光領域に相当する領域中に留める」という事項である。

以上から、請求の範囲1（及びその従属の範囲）、請求の範囲7（及びその従属の範囲）、請求の範囲10（及びその従属の範囲）、請求の範囲13（及びその従属の範囲）の各発明はそれぞれ異なる技術的特徴を有する。

つまり、請求の範囲1-14には、技術的特徴が互いに異なる4群の発明が記載されており、請求の範囲1-14全てに共通する技術的特徴は存在しない。

よって、請求の範囲1-14は発明の單一性の要件を満たしていない。